

Universidade de Lisboa
Faculdade de Ciências
Departamento de Química e Bioquímica



**Caracterização de Tintas Alquílicas por THM-
GC-MS, FTIR *in situ* e FTIR- μ S. Estudo da obra
“Francisco de Assis” de Álvaro Lapa.**

Denis Manuel de Castro Fernandes dos Santos Rodrigues

Dissertação

Mestrado em Química Tecnológica

Especialização em Química Tecnológica

2012

Universidade de Lisboa
Faculdade de Ciências
Departamento de Química e Bioquímica



**Caracterização de Tintas Alquílicas por THM-
GC-MS, FTIR in situ e FTIR- μ S. Estudo da obra
“Francisco de Assis” de Álvaro Lapa.**

Denis Manuel de Castro Fernandes dos Santos Rodrigues

Dissertação

Mestrado em Química Tecnológica

Especialização em Química Tecnológica

Orientadores:

Prof^a. Doutora. Maria José Lourenço (DQB/FCUL)

Doutor José Carlos Frade (Investigador no Laboratório José de Figueiredo da

Direção Geral do Património Cultural)

2012

Agradecimentos

A primeira pessoa a quem tenho que agradecer é ao meu colega de curso e de estágio João Nuno Reis, que foi uma grande ajuda no laboratório durante o período de estágio e uma pessoa em quem pude confiar fora dele.

Tenho de agradecer também o gigante apoio e compreensão do meu orientador, no instituto, José Carlos Frade que mesmo quando as coisas corriam menos bem me apoiava. Agradeço também o apoio e toda a ajuda prestada pela minha orientadora na faculdade, Prof^a Doutora Maria José Lourenço. Agradeço também à Salomé Vieira pela preciosa ajuda na correcção final da minha tese.

Não posso deixar de agradecer toda a ajuda de todas as pessoas que tão bem nos receberam no laboratório, como a Dr^a Lília Esteves, a Dr^a Maria José Oliveira, o Prof. Doutor António José Candeias, Doutora Ana Claro, aos fotógrafos Luís Piorro e Sónia. Agradeço com maior destaque à Engenheira Ana Margarida Cardoso, por toda a amizade enquanto estive no instituto e que me deu umas dicas preciosas sobre o FTIR. Agradeço também à Dr^a Ana Mesquita e Carmo que nos apadrinhou no laboratório, ensinando-nos tudo sobre a área da conservação. Não posso deixar de agradecer ao mestre, espero futuro doutor, José Mendes, com quem aprendi bastante em muitas conversas.

Agradeço também às estagiárias do Instituto Politécnico de Tomar, Helena, Marta, Melissa, Sandra, Susana e Sylvie, cuja presença no instituto permitiu que as obras que estavam a analisar, pudessem ser utilizadas por nós para treinarmos a nossa técnica de amostragem, além de nos terem ajudado na nossa integração no instituto.

Não podia deixar de agradecer ao meu grande amigo, Ricardo Mendes, mesmo em estágios separados, sabia que era alguém com quem contar. Agradeço de modo muito especial a uma grande amiga, Leonor Côrte-Real, amizade que se fortaleceu neste ano. Agradeço também às minhas colegas, Andreia Costa e Catarina Carapeta com quem fui desabafando neste período. Agradeço também ao meu amigo do secundário, Paulo Lopes, com quem deu para descontrair fora do ambiente de estágio.

Por último, mas não por isso menos importante, agradecer o apoio incondicional, mesmo em alturas mais difíceis, à minha mãe, ao meu irmão e ao meu pai. Só não agradeço as greves constantes da Carris durante 2011 e 2012, que me prejudicaram o ritmo do trabalho.

Resumo

O objetivo deste trabalho consistiu na caracterização de tintas alquílicas de qualidade artística de uma marca comercial, identificando-se as suas cargas, pigmentos, e acima de tudo o tipo de resina alquílica, ao mesmo tempo que se pretendia estudar o efeito que cada pigmento tem no envelhecimento geral da tinta. Para tal, recorreu-se a diversas técnicas analíticas, nomeadamente FTIR *in situ*, FTIR- μ S e THM-GC-MS, assim como a ensaios de colorimetria. No fim do trabalho, realizou-se ainda o estudo da obra “Francisco de Assis”, de Álvaro Lapa, com o intuito de se aplicarem essas técnicas analíticas, assim como os conhecimentos adquiridos na caracterização das tintas alquílicas a um caso real.

As técnicas analíticas utilizadas permitiram caracterizar todas as tintas analisadas, identificando-as como resinas alquílicas modificadas por óleo (umas curtas e outras médias em óleo), maioritariamente formadas por anidrido ftálico e pentarritrol, o único óleo encontrado confirmado na resina é o óleo de rícino hidrogenado, contudo a sua utilização comum como aditivo, não permite dizer se é este o óleo utilizado na resina ou se será haverá ainda outro óleo. Foi ainda possível identificar os pigmentos presentes.

Após 8 semanas de fotoenvelhecimento, a cor alterou pouco e verificou-se que a matriz ácido dibásico + álcool polihídrico, se manteve relativamente estável, enquanto as cadeias de ácidos gordos tendem a degradar-se por autooxidação da tinta, gerando novas ligações cruzadas, endurecendo a tinta, tornando-a quebradiça. As tintas inorgânicas revelaram maior tendência degradativa, associando o aumento de ligações cruzadas, à produção de carboxilatos metálicos ou oxalatos que provocam estalados na superfície. Já as tintas orgânicas aparentam ser mais resistentes a oxidação.

Em relação à obra em estudo, aplicando os métodos e conhecimentos adquiridos foi possível identificar pigmentos, cargas e aglutinante de todas as camadas desta obra. No fim, pode-se assinalar todos os objetivos como cumpridos.

Palavras-Chave

Resinas alquílicas, Fotoenvelhecimento, FTIR, THM-GC-MS, Colorimetria

Characterization of alkyd paints by THM-GC-MS, FTIR *in situ* and FTIR- μ s. Study of the Álvaro Lapa’s painting “Francisco de Assis”.

Abstract

The main objective in this dissertation was to characterize Alkyd paints for artists from a commercial trademark, identifying their extenders, pigments and principally the type of alkyd resin present, and studying how each pigment affects the total performance of the paint. To achieve this objective the analytical techniques FTIR *in situ*, FTIR- μ s, THM-GC-MS and colorimetry were used. In the last part, Álvaro Lapa’s painting “Francisco de Assis” was studied in order to apply the knowledge and the techniques granted from the commercial paints to a real painting.

The final result from the commercial paints showed that all were alkyd oil modified paints (identified as short and medium oil alkyds), composed mainly by phthalic anhydride and pentaerythritol as base monomers. The only oil that I was able to detect was hydrogenated castor oil, however this oil is a common additive for changing the resin properties, so it’s not possible to conclude if this is the oil of the resin or there is another oil used to make the resin.

After 8 weeks of photoageing, the color of the paints only changed a bit and the polymeric matrix (dibasic acid + polyhydric alcohol) continued stable. On the other hand, the fatty acid chains suffered oxidative degradation. This process can result in cross-linking formation, making the polymer harder and embrittled. Inorganic paints showed a bigger tendency to become brittle than organic ones, the reason could be the addition effect of cross-linking and generation of metal carboxylates or oxalates, which create breakouts at the surface.

In Álvaro Lapa’s “Francisco de Assis” study, using the methods and knowledge granted from the commercial paints, it was possible to identify correctly the pigments, extenders and binders of any layer in the samples of the painting. At the end, all the objectives were accomplished.

Keywords

Alkyd Resins, Photoageing, FTIR, THM-GC-MS, Colorimetry

Índice

| | |
|--|------|
| Agradecimentos | I |
| Resumo | II |
| Abstract | III |
| Índice de Figuras | VII |
| Índice de Tabelas | XIII |
| Lista de Abreviaturas e Siglas | XV |
| 1 Introdução..... | 1 |
| 2 Constituintes de uma pintura..... | 3 |
| 2.1 A Cor..... | 3 |
| 2.2 Materiais responsáveis pela cor | 4 |
| 2.3 Aglutinantes | 5 |
| 2.4 Tintas alquílicas | 6 |
| 2.4.1 Processo de secagem das tintas alquílicas..... | 8 |
| 2.4.2 Envelhecimento de tintas alquílicas | 11 |
| 3 Técnicas analíticas utilizadas no estudo de obras de arte..... | 13 |
| 3.1 Espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier..... | 15 |
| 3.1.1 Microespectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier (FTIR- μ S) | 16 |
| 3.1.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier in situ (FTIR <i>in situ</i>) | 17 |
| 3.2 Pirólise seguida de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (Py-GC-MS)..... | 18 |
| 3.2.1 Hidrólise e Metilação Termicamente-assistida seguida de Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massa (THM-GC-MS) | 21 |
| 3.3 Colorimetria | 22 |
| 3.3.1 A escala de Mansell e o sistema de cores CIE | 23 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 4 | Procedimento experimental..... | 25 |
| 4.1 | Análise dos filmes de tinta sem envelhecimento | 25 |
| 4.2 | Análise dos filmes de tinta durante e após o envelhecimento | 31 |
| 4.3 | Análise da pintura “Francisco de Assis” de Álvaro Lapa..... | 31 |
| 5 | Tratamento e Discussão dos resultados..... | 35 |
| 5.1 | Análise dos filmes alquílicos «Griffin Fast Drying Oil Colour» antes do envelhecimento por FTIR- μ S e FTIR <i>in situ</i> | 35 |
| 5.2 | Análise dos filmes alquílicos «Griffin Fast Drying Oil Colour» antes do envelhecimento por THM-GC-MS | 64 |
| 5.3 | Comparação por colorimetria das tintas antes e após 8 semanas na câmara de fotoenvelhecimento | 91 |
| 5.4 | Análise FTIR e Py-GC-MS das tintas envelhecidas..... | 98 |
| 5.4.1 | Tinta WN644 – Branco de Titânio..... | 98 |
| 5.4.2 | Tinta WN137 – Azul Cerúleo | 101 |
| 5.4.3 | Tinta WN263 – Azul Ultramarino | 104 |
| 5.4.4 | Tinta WN331 – Negro de Marfim..... | 107 |
| 5.4.5 | Tinta WN552 – Siena Natural..... | 110 |
| 5.4.6 | Tinta WN538 – Azul da Prússia | 112 |
| 5.4.7 | Tinta WN514 – Azul Ftalo..... | 115 |
| 5.4.8 | Tinta WN522 – Verde Ftalo..... | 117 |
| 5.4.9 | Tinta WN603 – Laca Escarlata | 120 |
| 5.4.10 | Tinta WN730 – Amarelo Winsor..... | 122 |
| 5.4.11 | Tinta WN680 – Tom Vermelhão | 125 |
| 6 | Análise da obra “Francisco de Assis” de Álvaro Lapa | 129 |
| 6.1 | Amostra 1 – Fundo (canto inferior esquerdo)..... | 129 |
| 6.2 | Amostra 2 – Quadrado Branco da Margem | 134 |
| 6.3 | Amostra 3 – Zona de platex avermelhado (margem)..... | 137 |

| | | |
|---------|--|-----|
| 6.4 | Amostra 4 – Fundo do canto inferior direito | 139 |
| 7 | Conclusão final..... | 143 |
| 7.1 | Perspetivas Futuras | 145 |
| 8 | Referências Bibliográficas | 145 |
| Anexos | | 149 |
| Anexo A | – Difractogramas da obra “Francisco de Assis” de Álvaro Lapa. | 149 |
| Anexo B | - Relatório de contas..... | 152 |
| Anexo C | - Relatório de Qualidade, Ambiente e Segurança | 153 |
| Anexo D | – Tabela resumo de vibrações detectadas por FTIR nesta dissertação | 156 |

Índice de Figuras

| | |
|--|----|
| Fig. 2-1 - Pigmentos orgânicos sintéticos, da esquerda para a direita e de cima para baixo: 2-Naftol, Naftol-AS, Benzimidazolona, Arileto, diceto-pirrólo-pirróle e Ftalocianina. ⁹ | 5 |
| Fig. 2-2 - Resina alquílica mais simples, obtida do anidrido ftálico, glicerol e ácido linoléico. ¹⁵⁷ | |
| Fig. 2-3 - Representação dos ácidos gordos, ácido oleico, ácidos linolénicos e ácido linoleico. . | 9 |
| Fig. 2-4 - Representação das ligações CH existentes numa cadeia de ácidos gordos. ¹⁵ | 9 |
| Fig. 2-5 - Formação de Hidroperóxidos por autooxidação das cadeias de ácidos gordos ¹⁵ . | 10 |
| Fig. 3-1 - Representação da reflexão externa (especular). ²⁵ | 18 |
| Fig. 3-2 - Mecanismo de acção do derivatizante (TMAH)..... | 21 |
| Fig. 3-3 - Representação gráfica da escala CIELAB ($L^*a^*b^*$). ³⁵ | 24 |
| Fig. 4-1 – Microespectrómetro de infravermelho, células de compressão de diamante ³⁰ e respectivo suporte para compressão de amostras para análise. | 26 |
| Fig. 4-2 – Espectrómetro de IV portátil com o acessório de background (à esquerda) e com o acessório para amostras usado neste trabalho (à direita)..... | 27 |
| Fig. 4-3 – Espectro obtido a partir do FTIR <i>in situ</i> em transmitância, para o azul da Prússia obtido entre os 4000 e 350 cm^{-1} | 28 |
| Fig. 4-4 - Sistema Py-GC-MS e pirolisador de filamento de platina. | 29 |
| Fig. 4-5 - Comparação entre um pirograma (em cima) obtido com o método Alk15_10_5/15sSPLIT10 (com aquecimento inicial de 40-190 °C a 15°C/minuto, seguindo de 10 °C até 220 °C e a 5 °C/minuto até aos 290 °C) e um pirograma (em baixo) obtido com o método Alk_10_10_10_10_10/15sSPLIT10 que foi escolhido para esta tese. | 30 |
| Fig. 4-6 - Cortes estratigráficos das amostras da pintura “Francisco de Assis” | 32 |
| Fig. 4-7 – Fotografia da “Francisco de Assis”, de Álvaro Lapa, com a marcação dos pontos de análise por FTIR <i>in situ</i> (C1 a C4 indicam as amostras 26-11-01 a 26-11-04, recolhidas em 2011). | 32 |
| Fig. 5-1 - Espectro de IV obtido da tinta alquílica de branco de titânio (WN644) antes do envelhecimento. | 35 |
| Fig. 5-2 - Espectro em transmitância obtido por FTIR <i>in situ</i> da tinta alquílica WN644. | 37 |
| Fig. 5-3 – Representação do pigmento do azul cerúleo, estanato de cobalto..... | 37 |
| Fig. 5-4 - Espectro de IV obtido da tinta alquílica de azul cerúleo (WN137) antes do envelhecimento. | 38 |
| Fig. 5-5 - Espectro em transmitância obtido por FTIR <i>in situ</i> da tinta alquílica WN137. | 40 |
| Fig. 5-6 - Rede estrutural na base do azul ultramarino. ³⁹ | 41 |

| | |
|--|----|
| Fig. 5-7 - Espectro de IV obtido da tinta alquílica de azul ultramarino francês (WN263) antes do envelhecimento. | 41 |
| Fig. 5-8 - Espectro em transmitância obtido por FTIR <i>in situ</i> da tinta alquílica WN263. | 43 |
| Fig. 5-9 - Representação molecular do fosfato de cálcio, composto característico da tinta WN331. | 43 |
| Fig. 5-10 - Espectro de IV obtido da tinta alquílica de negro de marfim (WN331) antes do envelhecimento. | 44 |
| Fig. 5-11 - Espectro em transmitância obtido por FTIR <i>in situ</i> da tinta alquílica WN331. | 45 |
| Fig. 5-12 - Espectro de IV da tinta alquílica de siena natural (WN552) antes do envelhecimento. | 46 |
| Fig. 5-13 - Espectro em transmitância obtido por FTIR <i>in situ</i> da tinta alquílica WN552. | 47 |
| Fig. 5-14 - Estrutura química do pigmento azul da Prússia. | 48 |
| Fig. 5-15 - Espectro de IV da tinta alquílica azul da Prússia (WN538) antes do envelhecimento. | 48 |
| Fig. 5-16 - Espectro em transmitância obtido por FTIR <i>in situ</i> da tinta alquílica WN538. | 50 |
| Fig. 5-17 - Estrutura do pigmento azul ftalo, ftalocianina de cobre. | 50 |
| Fig. 5-18 - Espectro de IV obtido da tinta alquílica de azul ftalo (WN514) antes do envelhecimento. | 51 |
| Fig. 5-19 - Espectro em transmitância obtido por FTIR <i>in situ</i> da tinta alquílica WN514. | 53 |
| Fig. 5-20 - Representação do pigmento do verde ftalo, ftalocianina clorada de cobre. | 53 |
| Fig. 5-21 - Espectro de IV obtido da tinta alquílica de verde ftalo (WN522) antes do envelhecimento. | 54 |
| Fig. 5-22 - Espectro em transmitância obtido por FTIR <i>in situ</i> da tinta alquílica WN522. | 55 |
| Fig. 5-23 - Estrutura do pigmento PR188 ⁴⁵ , base da tinta laca escarlata, WN603. | 56 |
| Fig. 5-24 - Espectro de IV obtido da tinta alquílica de laca escarlata (WN603) antes do envelhecimento. | 56 |
| Fig. 5-25 - Espectro em transmitância obtido por FTIR <i>in situ</i> da tinta alquílica WN603. | 58 |
| Fig. 5-26 - Estrutura do pigmento arilamida PY74 da tinta WN730. | 58 |
| Fig. 5-27 - Espectro de IV obtido da tinta alquílica de Amarelo Winsor (WN730) antes do envelhecimento. | 59 |
| Fig. 5-28 - Espectro no modo de transmissão obtido por FTIR <i>in situ</i> da tinta alquílica WN730. | 61 |
| Fig. 5-29 - Estrutura dos pigmentos presentes na tinta tom vermelhão WN680. | 61 |
| Fig. 5-30 - Espectro de IV obtido da tinta alquílica de tom vermelhão (WN680) antes do envelhecimento. | 62 |
| Fig. 5-31 - Espectro em transmitância obtido por FTIR <i>in situ</i> da tinta alquílica WN680. | 63 |

| | |
|--|----|
| Fig. 5-32 – Pirograma da tinta WN644, com os espectros de massa e estruturas químicas relevantes..... | 65 |
| Fig. 5-33 - Espectro de massa do pico do ião que elui a 23,912 <i>min.</i> | 67 |
| Fig. 5-34 - Pirograma da tinta WN137, com os espectros de massa e estruturas químicas atribuídas aos picos mais relevantes..... | 68 |
| Fig. 5-35 - Pirograma da tinta WN263, com os espectros de massa e estruturas químicas atribuídas dos compostos não metilados. | 71 |
| Fig. 5-36 - Pirograma da tinta WN331. | 73 |
| Fig. 5-37 - Pirograma da tinta WN552. | 74 |
| Fig. 5-38 - Pirograma da tinta WN538 e espectros de massa de dois compostos que surgem nesta tinta e do ácido azeláico. | 76 |
| Fig. 5-39 - Pirograma da tinta WN514 e espectros de massa de três compostos que surgem como novidade nesta tinta. | 78 |
| Fig. 5-40 - Pirograma da tinta WN522. | 79 |
| Fig. 5-41 - Pirograma da tinta WN603, a ampliação do mesmo pirograma entre os 11,0 e os 12,3 min e espectros de massa dos dois fragmentos do pigmento detectados nesta análise. | 81 |
| Fig. 5-42 - Pirograma da tinta WN730 e espectros de massa de dois fragmentos do pigmento. | 83 |
| Fig. 5-43 - Pirograma e espectros de massa dos fragmentos do pigmento, obtidos da tinta WN730 sem uso de derivatizante de metilação..... | 86 |
| Fig. 5-44 - Pirograma da tinta WN680. | 86 |
| Fig. 5-45 - Pirograma e espectros de massa dos fragmentos do pigmento, obtidos da tinta WN68 sem uso de derivatizante de metilação. | 89 |
| Fig. 5-46 - Fotografia das onze tintas após a 1ª semana de fotoenvelhecimento (em cima) e após a 8ª semana de envelhecimento (em baixo). (da esquerda para direita: WN644, WN538, WN263, WN331, WN137, WN730, WN603, WN522, WN552, WN514 e WN680) | 91 |
| Fig. 5-47 - Representação gráfica da variação da luminosidade após 8 semanas de fotoenvelhecimento. | 94 |
| Fig. 5-48 - Representação gráfica em 2D do espaço de cores da escala CIELAB (com eixos adaptados aos dados obtidos) de todas as semanas de envelhecimento das tintas estudadas..... | 95 |
| Fig. 5-49 - Espectros FTIR- μ S, da tinta WN644 no início e após a 2ª, a 5ª e a 7ª semana de envelhecimento. | 99 |
| Fig. 5-50 - Ensaios de FTIR <i>in situ</i> em transmitância da tinta WN644, no início (azul) e após a 2ª semana (vermelho), 5ª semana (verde) e 8ª semana (preto) de envelhecimento..... | 99 |

| | |
|---|-----|
| Fig. 5-51 - Pirogramas obtido por THM-GC-MS e tabelas de percentagem face ao total de cada um dos componentes da resina alquílica da tinta WN644 antes e após as 8 semanas de envelhecimento. | 100 |
| Fig. 5-52 - Espectros FTIR- μ S, da tinta WN137 no início e após a 2 ^a , a 5 ^a e a 7 ^a semana de envelhecimento. | 102 |
| Fig. 5-53 - Ensaios de FTIR <i>in situ</i> em transmitância da tinta WN137, no início (azul) e após a 2 ^a (vermelho), 5 ^a (verde) e 8 ^a semanas (preto) de envelhecimento. | 102 |
| Fig. 5-54 - Pirogramas obtido por THM-GC-MS e tabelas de percentagem face ao total de cada um dos componentes da resina alquílica da tinta WN137 antes e após as 8 semanas de envelhecimento. | 103 |
| Fig. 5-55 - Espectros FTIR- μ S, da tinta WN263 no início e após a 2 ^a , a 5 ^a e a 7 ^a semana de envelhecimento. | 104 |
| Fig. 5-56 - Ensaios de FTIR <i>in situ</i> em transmitância da tinta WN263, no início (azul) e após a 2 ^a (vermelho), 5 ^a (verde) e 8 ^a semanas (preto) de envelhecimento. | 105 |
| Fig. 5-57 - Pirogramas obtido por THM-GC-MS e tabelas de percentagem face ao total de cada um dos componentes da resina alquílica da tinta WN263 antes e após as 8 semanas de envelhecimento. | 106 |
| Fig. 5-58 - Espectros FTIR- μ S, da tinta WN331 no início e após a 2 ^a , a 5 ^a e a 7 ^a semana de envelhecimento. | 108 |
| Fig. 5-59 - Ensaios de FTIR <i>in situ</i> em transmitância da tinta WN331, no início (azul) e após a 2 ^a (vermelho), 5 ^a (verde) e 8 ^a semanas (preto) de envelhecimento. | 108 |
| Fig. 5-60 - Pirogramas obtido por THM-GC-MS e tabelas de percentagem face ao total de cada um dos componentes da resina alquílica da tinta WN331 antes e após as 8 semanas de envelhecimento. | 109 |
| Fig. 5-61 - Espectros FTIR- μ S, da tinta WN552 no início e após a 2 ^a , a 5 ^a e a 7 ^a semana de envelhecimento. | 110 |
| Fig. 5-62 - Ensaios de FTIR <i>in situ</i> em transmitância da tinta WN552, no início (azul) e após a 2 ^a (vermelho), 5 ^a (verde) e 8 ^a semanas (preto) de envelhecimento. | 111 |
| Fig. 5-63 - Pirogramas obtido por THM-GC-MS e tabelas de percentagem face ao total de cada um dos componentes da resina alquílica da tinta WN552 antes e após as 8 semanas de envelhecimento. | 112 |
| Fig. 5-64 - Espectros FTIR- μ S, da tinta WN538 no início e após a 2 ^a , a 5 ^a e a 7 ^a semana de envelhecimento. | 113 |
| Fig. 5-65 - Ensaios de FTIR <i>in situ</i> em transmitância da tinta WN538, no início (azul) e após a 2 ^a (vermelho), 5 ^a (verde) e 8 ^a semanas (preto) de envelhecimento. | 113 |

| | |
|---|-----|
| Fig. 5-66 - Pirogramas obtido por THM-GC-MS e tabelas de percentagem face ao total de cada um dos componentes da resina alquílica da tinta WN538 antes e após as 8 semanas de envelhecimento. | 114 |
| Fig. 5-67 - Espectros FTIR- μ S, da tinta WN514 no início e após a 2 ^a , a 5 ^a e a 7 ^a semana de envelhecimento. | 115 |
| Fig. 5-68 - Ensaios de FTIR <i>in situ</i> em transmitância da tinta WN514, no início (azul) e após a 2 ^a (vermelho), 5 ^a (verde) e 8 ^a semana (preto) de envelhecimento..... | 116 |
| Fig. 5-69 - Pirogramas obtido por THM-GC-MS e tabelas de percentagem face ao total de cada um dos componentes da resina alquílica da tinta WN514 antes e após as 8 semanas de envelhecimento. | 117 |
| Fig. 5-70 - Espectros FTIR- μ S, da tinta WN522 no início e após a 2 ^a , a 5 ^a e a 7 ^a semana de envelhecimento. | 118 |
| Fig. 5-71 - Ensaios de FTIR <i>in situ</i> em transmitância da tinta WN522, no início (azul) e após a 2 ^a (vermelho), 5 ^a (verde) e 8 ^a semana (preto) de envelhecimento..... | 118 |
| Fig. 5-72 - Pirogramas obtido por THM-GC-MS e tabelas de percentagem face ao total de cada um dos componentes da resina alquílica da tinta WN522 antes e após as 8 semanas de envelhecimento. | 119 |
| Fig. 5-73 - Espectros FTIR- μ S, da tinta WN603 no início e após a 2 ^a , a 5 ^a e a 7 ^a semana de envelhecimento. | 120 |
| Fig. 5-74 - Ensaios de FTIR <i>in situ</i> em transmitância da tinta WN603, no início (azul) e após a 2 ^a (vermelho), 5 ^a (verde) e 8 ^a semana (preto) de envelhecimento..... | 121 |
| Fig. 5-75 - Pirogramas obtido por THM-GC-MS e tabelas de percentagem face ao total de cada um dos componentes da resina alquílica da tinta WN603 antes e após as 8 semanas de envelhecimento. | 122 |
| Fig. 5-76 - Espectros FTIR- μ S, da tinta WN730 no início e após a 2 ^a , a 5 ^a e a 7 ^a semana de envelhecimento. | 123 |
| Fig. 5-77 - Ensaios de FTIR <i>in situ</i> em transmitância da tinta WN730, no início (azul) e após a 2 ^a (vermelho), 5 ^a (verde) e 8 ^a semana (preto) de envelhecimento..... | 123 |
| Fig. 5-78 - Pirogramas obtido por THM-GC-MS e tabelas de percentagem face ao total de cada um dos componentes da resina alquílica da tinta WN730 antes e após as 8 semanas de envelhecimento. | 124 |
| Fig. 5-79 - Espectros FTIR- μ S, da tinta WN680 no início e após a 2 ^a , a 5 ^a e a 7 ^a semana de envelhecimento. | 125 |
| Fig. 5-80 - Ensaios de FTIR <i>in situ</i> em transmitância da tinta WN730, no início (azul) e após a 2 ^a (vermelho), 5 ^a (verde) e 8 ^a semana (preto) de envelhecimento..... | 126 |

| | |
|---|-----|
| Fig. 5-81 - Pirogramas obtido por THM-GC-MS e tabelas de percentagem face ao total de cada componente da resina alquílica da tinta WN730 antes e após as 8 semanas de envelhecimento. | 127 |
| Fig. 5-82 - Espectro de massa do fragmento que elui a 10,900 <i>min</i> , 2-etoxibenzenamina do pigmento PR170, que surge no pirograma da tinta WN680 com recurso a derivatização. | 127 |
| Fig. 6-1 - Espectro de IV obtido por FTIR- μ S da camada branca da amostra 26-11-1. | 130 |
| Fig. 6-2 - Pirograma da camada branca de preparação da amostra 26-11-01. | 131 |
| Fig. 6-3 - Espectro FTIR- μ S da camada bege da amostra 26-11-01. | 132 |
| Fig. 6-4 - Pirograma da cam. bege + cam. superior da amostra 26-11-01. | 133 |
| Fig. 6-5 - Espectro FTIR <i>in situ</i> dos pontos de cor bege do quadro "Francisco de Assis". | 133 |
| Fig. 6-6 - Espectro FTIR- μ S da camada amarela da amostra 26-11-02. | 135 |
| Fig. 6-7 - Pirograma da camada amarela da amostra 26-11-02. | 136 |
| Fig. 6-8 - Espectro FTIR- μ S da camada amarela da amostra 26-11-03. | 137 |
| Fig. 6-9 - Pirograma Py-Gc-MS da camada vermelha da amostra 26-11-03, com os espectros de massa dos fragmentos identificados como 2,4,5-Triclorobenzeno, m-Toluidina e Bifenil. | 138 |
| Fig. 6-10 - Estrutura Molecular do Pigmento PR112. | 139 |
| Fig. 6-11 - Espectro de IV obtido por FTIR- μ S da camada preta da amostra 26-11-04. | 139 |
| Fig. 6-12 - Pirograma obtido por THM-GC-MS da camada preta da amostra 26-11-04. | 140 |
| Fig. 6-13 - Espectro FTIR <i>in situ</i> em transmitância da região branca do quadro “Francisco de Assis”. | 141 |
| Fig. 6-14 - Espectro FTIR <i>in situ</i> da região preta brilhante do quadro “Francisco de Assis”... .. | 141 |
| Fig. A-1 – Difractograma da Camada Branca de preparação da amostra 26-11-01. | 149 |
| Fig. A-2 – Difractograma da camada amarela da amostra 26-11-02. | 150 |
| Fig. A-3 - Difractograma da camada bege da amostra 26-11-01. | 150 |
| Fig. A-4 - Difractograma da camada vermelha da amostra 26-11-03. | 151 |
| Fig. A-5 - Difractograma da camada preta da amostra 26-11-04. | 151 |

Índice de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Algumas técnicas analíticas utilizadas no estudo de obras de arte ²⁶ | 14 |
| Tabela 2 - Tintas escolhidas e respectivas informações fornecidas pelo fabricante. | 25 |
| Tabela 3 – Identificação e descrição dos pontos de amostragem e localização em função da imagem da Fig. 4-7. | 33 |
| Tabela 4 - Resumo e descrição das camadas escolhidas para análise Py-GC-MS. | 34 |
| Tabela 5 - Resumo e comparativa das bandas da tinta alquílica de branco de titânio WN644. | 36 |
| Tabela 6 - Resumo das bandas da tinta alquílica de azul cerúleo WN137. | 39 |
| Tabela 7 - Resumo das bandas da tinta alquílica de azul ultramarino francês WN263. | 42 |
| Tabela 8 - Resumo das bandas da tinta alquílica de negro de marfim WN331. | 45 |
| Tabela 9 - Resumo das bandas da tinta alquílica de siena natural WN552. | 46 |
| Tabela 10 - Resumo das bandas da tinta alquílica de azul da Prússia WN538. | 49 |
| Tabela 11 - Resumo das bandas da tinta alquílica azul ftalo WN514. | 52 |
| Tabela 12 - Resumo das bandas da tinta alquílica de verde ftalo WN522. | 54 |
| Tabela 13 - Resumo das bandas da tinta alquílica de laca escarlate WN603. | 57 |
| Tabela 14 - Resumo das bandas da tinta alquílica de amarelo Winsor WN730. | 60 |
| Tabela 15 - Resumo das bandas da tinta alquílica de tom vermelho WN680. | 62 |
| Tabela 16 - Identificação dos compostos obtidos por THM-GC-MS da tinta WN644 e respectivos tempos de retenção e massa molecular. | 66 |
| Tabela 17 - Identificação dos compostos obtidos por THM-GC-MS da tinta WN137 e respectivos tempos de retenção e massa molecular. | 69 |
| Tabela 18 - Identificação dos compostos obtidos por THM-GC-MS da tinta WN263 e respectivos tempos de retenção e massa molecular. | 72 |
| Tabela 19 - Identificação dos compostos obtidos por THM-GC-MS da tinta WN331 e respectivos tempos de retenção e massa molecular | 73 |
| Tabela 20 - Identificação dos compostos obtidos por THM-GC-MS da tinta WN552 e respectivos tempos de retenção e massa molecular. | 75 |
| Tabela 21 - Identificação dos compostos obtidos por THM-GC-MS da tinta WN538 e respectivos tempos de retenção e massa molecular. | 76 |
| Tabela 22 - Identificação dos compostos obtidos por THM-GC-MS da tinta WN514 e respectivos tempos de retenção e massa molecular | 78 |
| Tabela 23 - Identificação dos compostos obtidos por THM-GC-MS da tinta WN522 e respectivos tempos de retenção e massa molecular. | 80 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 24 - Identificação dos compostos obtidos por THM-GC-MS da tinta WN603 e respectivos tempos de retenção e massa molecular. | 82 |
| Tabela 25 - Identificação dos compostos obtidos por THM-GC-MS da tinta WN730 e respectivos tempos de retenção e massa molecular. | 84 |
| Tabela 26 - Identificação dos compostos obtidos por THM-GC-MS da tinta WN680 e respectivos tempos de retenção e massa molecular. | 87 |
| Tabela 27 - Variação dos dados colorimétricos na escala CIELAB ao longo de 8 semanas, de todas as onze tintas WN644, WN137, WN263, WN331, WN552, WN538, WN514, WN522, WN603, WN730 e WN680. | 92 |
| Tabela 28 - Resumo com as camadas estudadas para cada amostra e dos pontos analisados por FTIR <i>in situ</i> | 142 |
| Tabela 29 - Tabela com os produtos comprados, e respectivos preços, com o preço total no fim. | 153 |

Lista de Abreviaturas e Siglas

(**m/z**) - Razão massa/carga

[®] – Registado

μ -XRD – Microdifracção de Raios-X

a* – Valor do desvio entre –a(verde) e +a(vermelho)

a.C. – Antes de Cristo

A/P – Razão ácido azelaico/ácido palmítico

AC – Corrente Alternada

ATR - Reflexão total atenuada

b* – Valor do desvio entre –b(azul) e +b(amarelo)

CI – Ionização química

CIE – Comissão Internacional de Iluminação (Commission Internationale de l’Eclairage)

d.C. – Depois de Cristo

DC – Corrente Contínua

DGPC – Direcção Geral do Património Cultural

DRIFTS - Reflexão difusa

EI – Ionização electrónica

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier

FTIR *in situ* – espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier *in situ*

FTIR- μ S – Microespectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

GC – Cromatografia Gasosa

GC-MS – Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa

IRS - Reflexão interna

IV – Infravermelho

Kcal/mol – Quilocaloria por mole

L* – Valor de luminosidade

LC – Cromatografia Líquida

LCR-JF – Laboratório de Conservação e Restauro José de Figueiredo

Lux – Fluxo luminoso (Intensidade luminosa percebida pelo olho humano)

min – Minutos

MMA - Metil metacrilato

n-BA - n-Butilacrilato

n-BMA - n-Butilmetacrilato

P/S – Razão Palmitato/Estearato

PVA – Poliacetato de vinilo

PVC - Policloreto de vinilo

Py-GC-MS – Pirólise seguida de Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa

Séc. – Século

SEM-EDX – Microscopia electrónica de varrimento com espectrometria de Raios-X por dispersão de energia

Tg – Temperatura de transição vítrea

THM-GC-MS - Hidrólise e metilação termicamente assistida seguidas de GC-MS

TMAH - Hidróxido de Tetrametilamónio

™ – Marca Registada

UV – Ultravioleta

UV-Vis – Ultravioleta – Visível

Veova - Vinil versatatos (ésteres vinílicos altamente ramificados C9 e C10)

WN137 – Azul Cerúleo. *Griffin fast drying oil* Winsor & Newton

WN263 – Azul Ultramarino. *Griffin fast drying oil* Winsor & Newton

WN331 – Negro de marfim. *Griffin fast drying oil* Winsor & Newton

WN514 – Azul ftalo. *Griffin fast drying oil* Winsor & Newton

WN522 – Verde ftalo. *Griffin fast drying oil* Winsor & Newton

WN538 – Azul da Prússia. *Griffin fast drying oil* Winsor & Newton

WN552 – Sienna Natural. *Griffin fast drying oil* Winsor & Newton

WN603 – Laca Escarlata. *Griffin fast drying oil* Winsor & Newton

WN644 – Branco de Titânio, *Griffin fast drying oil* Winsor & Newton

WN680 – Tom de Vermelhão. *Griffin fast drying oil* Winsor & Newton

WN730 – Amarelo Winsor. *Griffin fast drying oil* Winsor & Newton

XRD – Difracção de Raios-X

1 Introdução

A arte rupestre surgiu, no Paleolítico Superior (entre 40000 a 33000 a.C.), da necessidade de o Homem expressar a sua visão e perspetiva do mundo, demonstrando o meio em que habitava e os animais que via. Para isso utilizavam nas paredes das cavernas, minerais como a hematite (Fe_2O_3) e a goetite ($\alpha\text{-FeO(OH)}$) para o vermelho e amarelo, respetivamente, ou madeira queimada (carvão) e ossos calcinados ($(\text{C}+\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$) para o preto.¹

Por volta de 3000 a.C. surge o primeiro pigmento sintético, o Azul Egípcio ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$) que foi o azul mais usado até ser trocado no séc. IX d.C., pelo Azul Ultramarino ($\sim(\text{Na,Ca})_8[(\text{SO}_4,\text{S,Cl})_2(\text{AlSiO}_4)_6]$) obtido do lápis-lazúli e pela azurite ($2\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu(OH)}_2$).¹ Na idade moderna, a química leva à descoberta de novos pigmentos e aglutinantes (que mantêm juntos os componentes da tinta após a secagem, ajudam a tinta a aderir à superfície na qual é aplicada, formando um filme fino, e conferem diferentes propriedades físicas e químicas à tinta),² originando tintas mais baratas e a perda do controlo que os artistas tinham sobre os materiais que utilizavam, pois segundo William Hunt, em 1880, “antigamente, os segredos eram guardados pelo artista, agora é ele o primeiro a ficar na ignorância dos materiais que usa”.¹

O estudo da arte tem um carácter histórico, antropológico e cultural, pois o estudo dos materiais e das técnicas utilizadas, além da interpretação das imagens ou peças, revela detalhes únicos da história do Homem e da sua evolução. Se a importância e significado de uma obra estão no conteúdo expressivo que transmite, também é verdade que, com a passagem do tempo e os agentes de degradação física e química, é do estudo dos materiais e técnicas envolvidas na criação da obra que a manutenção e preservação desse conteúdo expressivo dependem.³⁻⁵

No séc. XX, o surgimento de novos pigmentos e aglutinantes sintéticos, de estrutura complexa e maioritariamente orgânicos (mais sujeitos a processos oxidativos, de degradação e de transformação que os materiais inorgânicos)^{6,7} tornou urgente, o desenvolvimento de técnicas e métodos analíticos seletivos, confiáveis e rigorosos, que provoquem o mínimo dano possível na obra ao mesmo tempo que fornecem o máximo de informação para identificação de pigmentos, aglutinantes e cargas, assim como da interação e efeito conjunto de cada um destes componentes no envelhecimento global de uma tinta.

É aqui que se enquadra o meu estágio no Laboratório de Conservação e Restauro José de Figueiredo (LCR-JF) da Direção Geral do Património Cultural (DGPC) para o mestrado em Química Tecnológica, da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (FCUL). Deste modo, pretendeu-se por microespectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR- μ S), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier *in situ* (FTIR *in situ*), por pirólise seguida de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (Py-GC-MS) e por colorimetria analisar e caracterizar, o aglutinante sintético e os pigmentos de uma marca de tintas comerciais, percebendo como os pigmentos e cargas podem influenciar a degradação e envelhecimento desse aglutinante. Por fim, apliquei o conhecimento e métodos obtidos na caracterização das tintas comerciais ao estudo da pintura “Francisco de Assis”, do pintor Álvaro Lapa. A análise desta obra em 2011, no laboratório José Figueiredo, deixou a dúvida de algumas tintas serem obtidas com resinas alquílicas modificadas por óleo, o aglutinante em estudo neste trabalho.

As resinas alquílicas modificadas por óleo são obtidas por polimerização de condensação entre um ácido dibásico, um álcool polihídrico e uma fonte de ácidos gordos. Apesar de utilizada em arte desde o séc. XX, o facto de ser pouco conhecida a sua constituição e propriedades, provocam que a sua utilização esteja muito longe da utilização que as resinas acrílicas têm.

2 Constituintes de uma pintura

Uma pintura pressupõe a criação de uma imagem a duas dimensões, constituída, por um suporte (base sobre a qual será efetuada a pintura), sobre o qual através de um adesivo feito à base de cola se fixa uma camada de preparação (constituída por um aglutinante e por sulfato de cálcio ou carbonato de cálcio), que tem como função, tornar a superfície do suporte lisa, preenchendo as suas irregularidades e isolando-o das camadas posteriores.^{8,9} Seguem-se então as camadas cromáticas que são constituídas por substâncias coradas – pigmentos e corantes – dispersas num meio aglutinante. Por fim, a camada de acabamento é geralmente um verniz com características óticas específicas que protege a obra, retardando a oxidação produzida por agentes oxidativos e os efeitos exercidos pela ação fotoquímica da luz visível e ultravioleta, que originam deformações, ruturas e desprendimentos nas camadas subjacentes.⁹

2.1 A Cor

A representação de imagens com formas e cores resulta da perceção visual da correlação simultânea entre luz, objeto e observador.⁸ Quando a luz chega ao olho do observador, cada comprimento de onda do espectro visível origina uma sensação (cor) diferente, de modo que quando a luz branca incide num pigmento vermelho, ocorre a absorção preferencial das componentes amarela, verde e azul da radiação pelo pigmento, originando um excesso da componente vermelha quando a luz chega aos nossos olhos, exibindo por isso essa cor.

Existem três definições diferentes de cor: a cor percebida, que é a impressão instantânea recebida pelo observador como característica própria do objeto; a cor do objeto, que são as características cromáticas da luz refletida ou transmitida pelo objeto sob iluminação normalizada; e a cor física, que são as características da luz independentes do espaço e tempo, mediante os quais é possível distinguir entre fases de luz idênticas em tamanho, forma e estrutura.⁸

A nível químico, a absorção da radiação visível está associada a transições eletrónicas entre as orbitais moleculares das substâncias coloridas.

O caso mais simples é o de pigmentos que têm átomos com orbitais d parcialmente preenchidas e que devem a sua cor a transições $d-d$.¹

Numa estrutura tetraédrica, por exemplo, há três orbitais $d(t_{2g})$ que se aproximam mais dos quatro ligandos e, por isso, os seus eletrões ficam sujeitos a maior repulsão por parte dos eletrões dos ligandos, do que os eletrões das orbitais $d(e_g)$, tendo por isso energia superior.¹ Embora os eletrões tendam a ocupar orbitais de menor energia, é possível através da absorção de radiação com energia correspondente à diferença energética entre as duas orbitais, fazê-los transitar para orbitais de maior energia, fenómeno que origina a cor de alguns pigmentos.¹ Também as transições eletrónicas por transferência de carga, que traduzem reações de oxidação-redução envolvendo os centros metálicos e os ligandos em seu redor, originam cor. Em alguns pigmentos, a absorção de radiação do espectro visível é acompanhada de uma transferência de um eletrão de uma orbital p , do ligando para o metal. As transições de carga envolvem energias superiores às das transições $d-d$, pelo que estão associadas a materiais de cor amarela ou vermelha. Estas transições são permitidas e a cor resultante é mais intensa do que as de origem em transições $d-d$.¹

2.2 Materiais responsáveis pela cor

Em arte, o conjunto de substâncias que apresentam uma cor definida e intensa, quando é emitida sobre elas uma luz branca, encontram-se em três categorias principais: os pigmentos, os corantes e as cargas.

Os pigmentos são materiais inorgânicos ou orgânicos insolúveis no aglutinante, formando uma suspensão homogénea de partículas finamente divididas quando misturados com o aglutinante

Durante muitos séculos, a maioria dos pigmentos eram inorgânicos ou de base inorgânica, como o azul Egípcio, o azul ultramarino, o azul da Prússia ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$), o vermelhão (HgS), a azurite ou a malaquite ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$). Nos pigmentos orgânicos mais comuns temos, o 2-naftol, naftol-AS, benzimidazolona, arileto, diceto-pirrole-pirrole e a ftalocianina, Fig. 2-1.

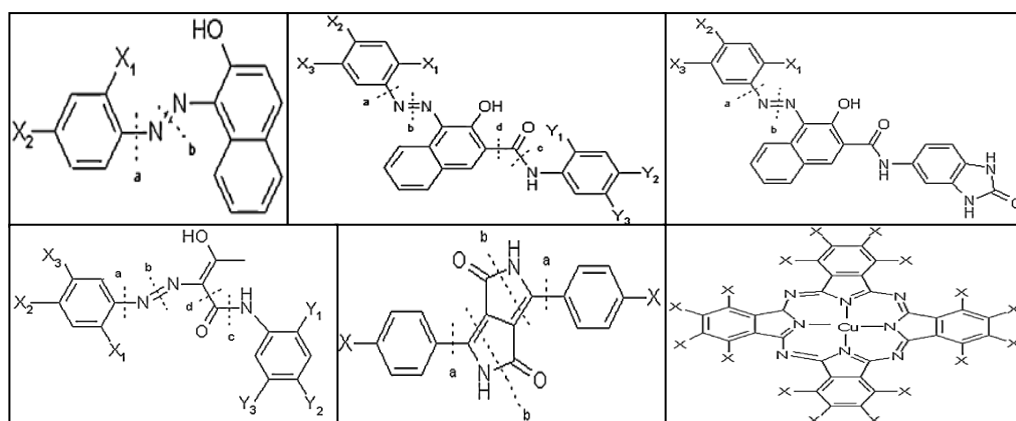


Fig. 2-1 - Pigmentos orgânicos sintéticos, da esquerda para a direita e de cima para baixo: 2-Naftol, Naftol-AS, Benzimidazolona, Arileto, diceto-pirrólo-pirrólo e Ftalocianina.⁹

Os corantes, como por exemplo o índigo (**2,2'-Bis(2,3-dihidro-3-oxoindolilideno** - $C_{16}H_{10}N_2O_2$) ou a alizarina (**1,2-dihidroxi-antraquinona** - $C_{14}H_8O_4$) são materiais orgânicos solúveis no aglutinante, podendo necessitar ou não de um substrato inorgânico para poderem ser aplicados em pintura em cavalete.^{8,10}

As cargas, como a calcite (**carbonato de cálcio** - $CaCO_3$), a dolomite (**carbonato de cálcio e magnésio** $CaCO_3.MgCO_3$) ou o quartzo (dióxido de silício - SiO_2), são materiais incolores ou sem cor definida que se utilizam com os pigmentos, de modo a alterar as características de opacidade da tinta, para dar efeitos de volume, para reduzir a saturação de um pigmento com grande poder de cobertura ou para tornar uma tinta mais barata.⁸

2.3 Aglutinantes

Para fixar as substâncias responsáveis pela cor quando a tinta seca, existem então os aglutinantes. A escolha do aglutinante é importante porque dita uma melhor ou menor opacidade do pigmento, além da possibilidade de reação entre aglutinante e pigmento. A identificação dos aglutinantes numa pintura é dificultada por fatores como a presença simultânea de substâncias orgânicas e inorgânicas, a possibilidade de estarem presentes compostos de degradação originários do envelhecimento e/ou tratamentos de restauro ou terem de se usar pequenas amostras com pouca pureza e homogeneidade.⁵

Os aglutinantes utilizados pelos Egípcios, entre 3000 e 600 a.C., eram gomas naturais, clara e gema de ovo, gelatina ou cera de abelha, em tintas aplicadas em papiro, paredes ou madeira (sarcófagos).¹¹ O óleo de linhaça e outros óleos secativos foram já usados em tintas entre 600 a.C. e 400 a.C. no período Greco-Romano. Com o Renascimento, o interesse pela utilização dos óleos ressurgiu, mantendo-se a técnica de pintura mais comum até ao século XX.¹¹

Entre 1850 e 1890, desenvolveu-se a resina sintética de fenol-formaldeído que tal como a nitrocelulose, apesar de descoberta a possibilidade de ser usada em tintas em 1877, só seria usada no séc. XX.¹¹ Durante o séc. XX, foram desenvolvidas três importantes resinas. Os materiais acrílicos foram descobertos por Redttenbacker em 1850, mas só em 1901 a Rohm produziu o primeiro polímero sólido. Estes polímeros, como o n-Butilacrilato (**n-BA**), são obtidos da polimerização de adição, catalisada por um iniciador, entre as duplas ligações carbono-carbono dos ésteres de ácido acrílico ou metacrílico com um álcool.¹²

Os polímeros vinílicos foram descobertos em 1912. São essencialmente utilizados como emulsões de poli(acetato) de vinilo (**PVA**) em água e copolimerizadas com monómeros de ésteres vinílicos altamente ramificados **C₉** e **C₁₀** (chamadas de vinil versatatos, ou resinas **VeoVa**), de modo a que a volumosa componente alifática do **VeoVa**, origine um copolímero **PVA/VeoVa** com aumentada hidrofobicidade, resistência UV e se apresente menos duro e quebradiço que os homopolímeros de **PVA**, que têm uma temperatura de transição vítrea (*T_g*) muito próxima da temperatura ambiente, sem agentes de coalescência.¹²

2.4 Tintas alquílicas

Os polímeros alquílicos surgiram nos anos 20 do séc. XX. O nome *alkyd* é obtido da corrupção de Alcid (**Alc** (alcohol) + **id** (acid)),¹³ denotando a polimerização de condensação entre um álcool polihídrico (pelo menos tri-hídrico), como o glicerol ou o pentaeritritol, e um ácido orgânico polibásico ou seu anidrido, como o ácido ftálico ou o seu anidrido respetivo.

A reação de formação das resinas alquílicas é a esterificação, que consiste na ligação entre um grupo carboxílico (**-COOH**) e um grupo hidroxilo (**-OH**).¹⁴ O poliéster resultante desta reação é um polímero termoendurecível, com muitas ligações cruzadas e por isso, muito rígido.

Para reduzir o número de ligações cruzadas, ramifica-se os monómeros com grupos laterais provenientes de ácidos gordos livres ou ácidos gordos triglicéridos (triésteres do glicerol) de óleos secativos, Fig. 2-2, dando flexibilidade suficiente à resina de modo a torná-la adequada para a sua utilização como aglutinante em tintas.^{13,14} Quando aplicada a uma superfície, a porção óleo do poliéster sofre reacções de ligação cruzada na presença de oxigénio atmosférico originando filmes anti-aderentes.^{13,14}

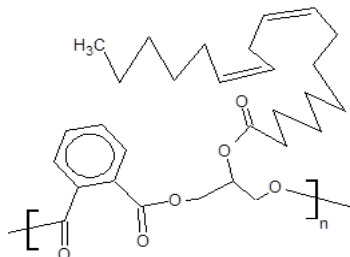


Fig. 2-2 - Resina alquílica mais simples, obtida do anidrido ftálico, glicerol e ácido linoleico.¹⁵

Podem distinguir-se três grupos de resinas alquílicas, com base na percentagem em massa de ácidos gordos na resina final. Um alquílico longo em óleo contém **60%** em massa de ácidos gordos e é obtido a partir dos triglicéridos dos óleos. O primeiro passo na sua preparação consiste na formação de uma estrutura monoglicérida por alcoólise do óleo glicérido através do poliol adicionado.¹³ Este passo converte o poliol insolúvel e a fase glicérida numa única fase homogénea monoglicérida, fornecendo um solvente para o anidrido ftálico adicionado nos passos seguinte, para que a esterificação do monoglicérido com o diácido complete a reacção.^{13,14} Já um alquílico médio em óleo contém entre **40 a 60%** em massa de ácidos gordos por peso enquanto um alquílico curto em óleo contém **40%** em massa de ácidos gordos. Para se obter estes alquílicos, utilizam-se os ácidos gordos sem combinação prévia com o glicerol.^{13,14}

Para melhorar as propriedades físicas da resina, apenas uma porção do total de ácidos gordos é adicionada ao reator, inibindo a terminação de cadeia, estimulando a formação da estrutura linear na reacção. Por fim, adiciona-se os restantes ácidos gordos para terminar a reacção.

Uma tinta alquílica consiste numa resina alquílica modificado por óleo, num solvente como hexano ou *white spirit* (para ajudar na aplicação), naftanatos de metal (catalisadores de secagem) e o pigmento (para dar cor).¹²

A rápida secagem é um dos pontos fortes das tintas alquílicas, em que os ácidos gordos insaturados iniciam as reações de oxidação para que se produza o filme sólido de tinta. Como grande parte da componente poliéster já está em ligação cruzada, poucas reações de oxidação são necessárias para o filme de tinta secar.¹² Além da rapidez de secagem, devido a uma maior durabilidade e dureza, os alquílicos tem substituído várias combinações de óleos secativos, óleos espessantes e resinas naturais para pintura decorativa de casas e tintas industriais. Porém, a Winsor & Newton tem a única gama completa de cores para tintas alquílicas de qualidade artística, tendo sido introduzidas no mercado em 1970.¹² É em tintas para casa que as tintas alquílicas são mais encontradas e em obras de arte de pintores famosos como Gillian Ayres, Peter Blake, Patrick Caulfield, Ben Nicholson, Sydney Nolan, Francis Picabia, Pablo Picasso, Jackson Pollock, Pierre Soluages e Frank Stella.¹²

2.4.1 Processo de secagem das tintas alquílicas

Durante este processo identificam-se várias etapas. A primeira etapa é a secagem física, ocorrendo a evaporação do solvente e onde por coalescência das partículas do aglutinante se forma um filme compacto,¹⁵ levando ao período de indução em que ocorre a quebra dos efeitos do solvente e dos antioxidantes naturais e artificiais. Após o período de indução ocorre o processo de secagem química, no qual por autooxidação das cadeias de ácidos gordos insaturados no aglutinante alquílico, ocorre a secagem do filme por oxidação do filme com oxigénio molecular que se encontra no ar. Este processo origina hidroperóxidos que se vão decompor em radicais peróxido e alcóxido. São estes radicais que iniciam a polimerização dos ácidos gordos insaturados. A polimerização continua com reações de terminação formando ligações cruzadas, causando a gelificação do filme, ao qual se segue a secagem e endurecimento.

Nos ácidos gordos de uma resina alquílica encontram-se ácidos gordos monoinsaturados como o ácido oleico (ácido (9Z)-octadec-9-enóico) existente no óleo de soja ou de linho,¹⁶ e ácidos gordos polinsaturados como o ácido linolénico (ácido α -linolénico – ácido 9Z,12Z,15Z-octadecatrienóico e ácido γ -linolénico – ácido 6Z,9Z,12Z-octadecatrienóico) que é o maior constituinte do óleo de linho, ou o ácido linoleico – ácido 9Z,12Z-octadecadienóico constituinte maioritário do óleo de soja ou de girassol.

Na Fig. 2-3, estão representados os diferentes ácidos gordos, referidos. Contudo quando a tinta seca, os principais ácidos gordos identificados no óleo de uma tinta são os ácidos saturados como o ácido palmítico e o ácido esteárico (são identificados ainda pequenas quantidades do ácido oleico e do linoleico), além dos produtos de degradação com baixa massa molecular, como o ácido azeláico.¹⁷

A identificação de um óleo numa tinta é efetuada através da razão **P/S** (ácido palmítico/ácido esteárico ou palmitato/estearato), que não tende a variar com a oxidação e com o processo de formação do filme de tinta. Cada óleo tem, assim, um valor **P/S** característico, como 2,75 para o óleo de soja ou cerca de 1,5 para o óleo de linhaça.¹⁸

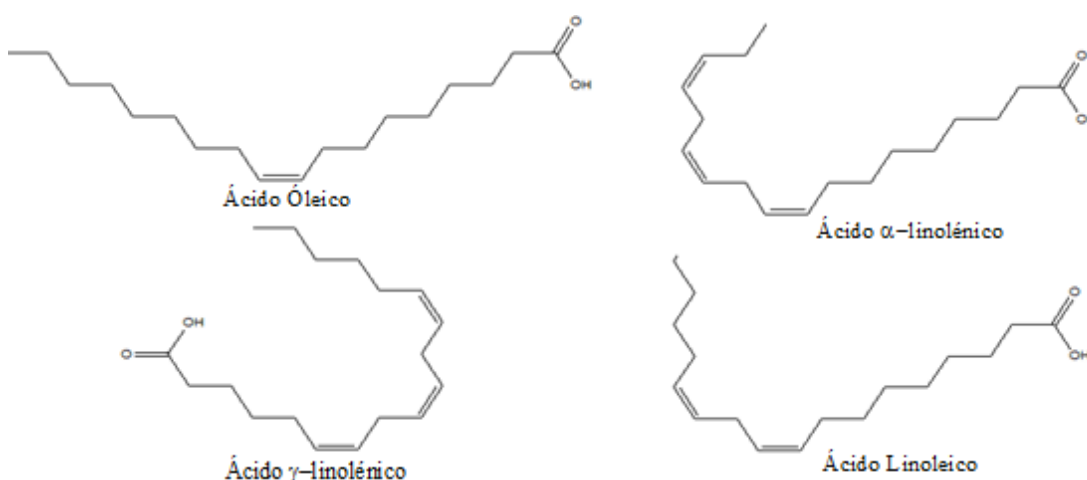


Fig. 2-3 - Representação dos ácidos gordos, ácido oleico, ácidos linolénicos e ácido linoleico.

A Fig. 2-4 representa as diferentes ligações **CH** dos ácidos gordos e as suas respectivas energias de dissociação da ligação.

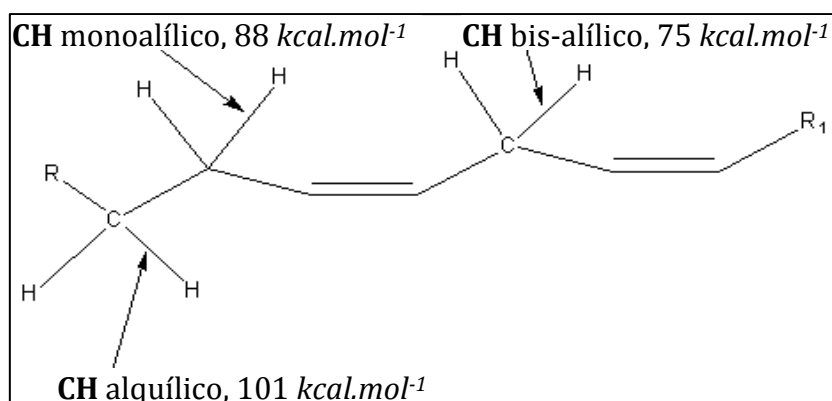


Fig. 2-4 - Representação das ligações **CH** existentes numa cadeia de ácidos gordos.¹⁵

A alta suscetibilidade dos ácidos gordos polinsaturados para a autooxidação provém da baixa energia de dissociação de ligação dos átomos de hidrogénio bis-alílicos, 75 kcal.mol^{-1} que os torna bastante fáceis de serem abstraídos, o que resulta no início da formação das cadeias de radicais. Após abstração de um dos hidrogénios bis-alílicos, os radicais obtidos são estabilizados por deslocalização da estrutura do pentadieno formado, reagindo com o oxigénio molecular, formando radicais peróxido. Após a formação destes radicais, a tendência é para que estes abstraiam um hidrogénio de outra molécula lipídica de modo a formar hidroperóxidos e propagar a cadeia radical Fig. 2-5.¹⁵

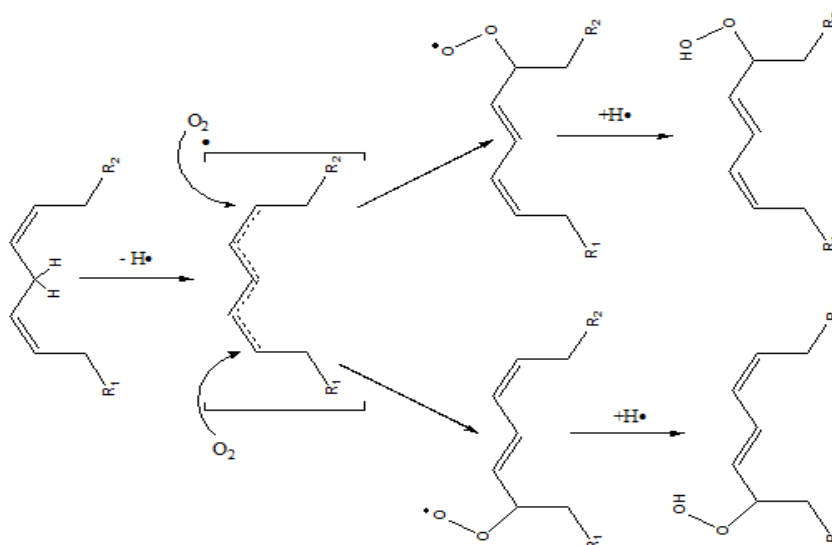


Fig. 2-5 - Formação de Hidroperóxidos por autooxidação das cadeias de ácidos gordos¹⁵.

Durante a autooxidação, a concentração de ácidos gordos começa por decrescer de forma rápida em simultâneo com o aumento da concentração dos hidroperóxidos até um valor máximo, após o qual a formação de hidroperóxidos é ultrapassada pela sua decomposição, gerando espécies não voláteis com ligação cruzada e produtos com oxigénio como álcoois, cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos.

São normalmente adicionados octanatos e naftanatos de cobalto e de chumbo, ou de cobalto e zircónio para acelerar a reação da tinta com o oxigénio molecular e a decomposição dos hidroperóxidos, resultando em redes rígidas de redes poliméricas com ligação cruzada. Os compostos catalíticos de secagem primários, como os à base de cobalto, são catalisadores de autooxidação e de secagem de superfície, onde a concentração de oxigénio molecular é elevada.¹⁵

A função mais importante para os catalisadores de autoxidação é a decomposição de hidroperóxidos e, por isso, todos os metais secativos primários têm dois estados de valência acessíveis que diferem um eletrão entre si.

Por outro lado, temos os catalisadores secundários, que no caso das alquílicas são compostos à base de zircónio e que são ativos nos passos de secagem que envolvem formação de ligações cruzadas. São estes compostos os responsáveis pela secagem geral da camada de tinta.¹⁹

2.4.2 Envelhecimento de tintas alquílicas

Existem alguns estudos realizados sobre o envelhecimento²⁰ e degradação térmica²¹ de tintas alquílicas, nos quais se tem obtido a indicação de modificações na resina por espectroscopia de infravermelho, como o alargamento da banda do carbonilo por volta dos 1726 cm^{-1} assim como o aumento de intensidade relativa e alargamento das bandas $\nu(\text{O-H})$ localizadas entre os 3200 e 3500 cm^{-1} , que indicam a formação de grupos funcionais oxidados devido à degradação oxidativa.¹⁸ Porém os estudos têm visado mais a informação da resina e menos a interação da resina com os pigmentos no envelhecimento.

De entre os agentes de envelhecimento, os mais importantes são a luz, a humidade e o calor. Sendo que estes estão todos dependentes do tempo de exposição a que está sujeita uma obra de arte neste caso.

O tempo que pode levar a que ocorram mudanças significativas em tintas, por vezes superior à esperança média de vida de um ser humano, levou ao surgimento dos ensaios de envelhecimento acelerado onde se procuram simular, num curto espaço de tempo, os efeitos de longos períodos de envelhecimento natural, permitindo avaliar a estabilidade dos materiais ou o efeito de determinados fatores na sua estabilidade.⁹ Contudo, não há provas de que este tipo de envelhecimento dito “acelerado” simule a nível molecular o que ocorre a longo prazo com o envelhecimento natural, tornando-se mais correto denominar este tipo de ensaios por ensaios de envelhecimento artificial.⁹

O envelhecimento de uma obra, exposta numa galeria ou museu, onde predominam os processos fotoquímicos, devido ao controlo de humidade e temperatura, é diferente daquele que ocorre na reserva de um museu onde há pouca luz, em que predominam processos térmicos.

Os métodos de envelhecimento artificial mais usados são os de exposição à luz e a elevadas temperaturas, pretendendo reproduzir as alterações visuais nas peças como o amarelecimento, a formação de estalados e a alteração de cor.

Nos ensaios de fotoenvelhecimento, de todas as fontes de radiação policromática, são as lâmpadas de Xénon que melhor permitem correlacionar o envelhecimento natural e o artificial, devido a apresentarem um espectro UV-Vis próximo do apresentado pela luz solar, podendo-se ainda simular, através do uso de filtros de UV, a luz que passa pelo vidro de uma janela.⁹

Usando a lei da reciprocidade, que diz que a ação da luz é cumulativa, consegue-se ter uma ideia, da aceleração do processo de degradação de um filme dentro de uma câmara de envelhecimento. Sabendo que a unidade de medição de fluxo luminoso (ou medição da intensidade luminosa percebida pelo olho humano) é definida como lux e que 1 W/m^2 é equivalente a 97,037 lux, é possível relacionar a potência a que um filme está sujeito numa câmara de envelhecimento e a intensidade luminosa a que esse filme esteve sujeito, para determinar o tempo de exposição que um filme teria de estar exposto em condições normais para se atingir o mesmo número de lux.⁹

3 Técnicas analíticas utilizadas no estudo de obras de arte

Começa no séc. XVIII a história da colaboração entre a ciência e a conservação de obras de arte, com o físico Charles com o seu "*megascope*" ajudou os amadores a observar melhor os quadros do Louvre. Já no início do século XIX, foi a vez de os químicos serem chamados a caracterizar os materiais antigos.²²

Os métodos utilizados para a análise de uma obra de arte devem ser não invasivos ou, no máximo, microdestrutivo, retirando-se apenas um fragmento cujo tamanho e localização no quadro, apesar de constituir a remoção de um material insubstituível na obra, não altere ou destrua o conteúdo expressivo, nem a perceção global da obra.^{23,24} Devido ao carácter único das obras de arte, só se retiram amostras quando é necessário. Por esta razão, as técnicas não invasivas como a fluorescência de raios-X, radiografia, técnicas fotográficas especiais, entre outras, são consideradas prioritárias. A maioria das técnicas de análise química requer remoção da amostra, sendo em muito casos a espectroscopia de IV uma das primeiras a ser escolhida²⁵.

O exame pontual das obras de arte pode ser efetuado recorrendo a micro-amostras ou efetuado em pontos determinados, como na espectrometria de fluorescência de raios-x. Existem outras técnicas de exame pontual, como a microscopia óptica, a análise microquímica, difração de raios-X, a microespectroscopia de infravermelho e de Raman, a espectrometria de massa, as técnicas cromatográficas, entre outras.

Encontra-se na Tabela 1 uma lista das várias técnicas espectroscópicas utilizadas no estudo científico de obras de arte, estando discriminadas algumas das características que ajudam na escolha da técnica mais adequada para determinada circunstância.

A técnica de amostragem a utilizar é selecionada consoante o tipo de informação que se pretende adquirir. Normalmente, as amostras são removidas à lupa, com um bisturi ou com cotonetes de algodão. As amostras são retiradas preferencialmente dos bordos ou lacunas existentes na pintura e devem englobar toda a sua estratigrafia, desde o suporte à camada de acabamento, gerando o denominado corte estratigráfico ou transversal.²⁵

Tabela 1 - Algumas técnicas analíticas utilizadas no estudo de obras de arte²⁶

| Técnica | Especificidade (E – Elementar; M – Molecular) | Sensibilidade | Resolução Espacial |
|--------------------------|---|----------------------|-----------------------------------|
| XRD | Excelente, M | Fraca | Fraca ($\geq 1\text{mm}$) |
| UV/VIS | Fraca, M | Boa | Boa ($\sim 10\mu\text{m}$) |
| Micro-FTIR | Excelente, M | Suficiente | Boa ($\sim 20\mu\text{m}$) |
| Micro-Raman ^a | Excelente, M | Boa | Excelente ($\leq 1\mu\text{m}$) |
| XRF | Boa, E | Boa | Suficiente ($\sim 1\text{mm}$) |
| XPS | Boa, E | Boa | Suficiente ($\sim 1\text{mm}$) |
| PIXE | Boa, E | Excelente | Boa ($< 1\text{mm}$) |
| SEM-EDX | Boa, E | Boa | Excelente ($\leq 1\mu\text{m}$) |

XRD – *X-ray diffraction* (difracção de raios-X).

UV/VIS – *ultraviolet-visible spectroscopy* (espectroscopia no UV/VIS).

Micro-FTIR – *Fourier transform infrared microspectroscopy* (microespectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier).

Micro-Raman – *Raman microspectroscopy* (microespectroscopia de Raman).

XRF – *X-ray fluorescence spectrometry* (espectrometria de fluorescência de raios – X).

XPS – *X-ray photoelectron spectrometry* (espectrometria de raios-X fotoelectrónica).

PIXE – *external beam proton-induced X-ray emission* (emissão de raios-X induzido por feixe externo de prótons).

SEM-EDX – *scanning electron microscopy / energy dispersive X-ray spectrometry* (microscopia electrónica de varrimento / espectrometria dispersiva de energia de raios-X).

a – Espectroscopia de Raman convencional (dispersiva) com laser a emitir no visível ou espectroscopia de Raman com transformada de Fourier com laser a emitir no infravermelho próximo – FTR-Fourier Transform Raman.

Os cortes estratigráficos são observados ao microscópio ótico, com luz transmitida ou refletida, sendo as imagens registadas por uma câmara digital. A observação da estratigrafia de uma amostra revela informações sobre a espessura e sequência das diferentes camadas, tamanho e forma dos grãos dos pigmentos e respetiva cor.^{24,25} Devido às amostras serem, normalmente, muito pequenas e de consistência frágil e heterogénea, são imobilizadas numa resina de suporte, de modo a poderem ser analisadas no microscópio ótico. Porém, para tornar a superfície da amostra, inclusa na resina, plana e para criar uma secção transversal, a amostra é sujeita a um polimento, utilizando-se um disco rotativo com uma lixa e água ou outro líquido como lubrificante.^{24,25}

3.1 Espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier

A Radiação Infravermelha (IV) é a região do espectro electromagnético, entre o visível e a região das micro-ondas, situada entre os números de onda 20000 e os 20 cm^{-1} , subdividida em três regiões distintas: o infravermelho próximo (14290 a 4000 cm^{-1}), o infravermelho médio (4000 a 500 cm^{-1}) e o infravermelho longínquo (700 a 200 cm^{-1}).^{25,27} A radiação IV de frequência inferior a 100 cm^{-1} é absorvida e convertida em rotação molecular por uma molécula orgânica, resultando um espectro de linhas discretas.²⁷ Já a radiação IV com frequência entre os 10000 e os 100 cm^{-1} , é absorvida e convertida em energia de vibração molecular por uma molécula orgânica, gerando um espectro vibracional com bandas em vez de linhas, devido a que cada energia vibracional é acompanhada por mudanças de energia rotacional. É entre os 400 e os 4000 cm^{-1} que incide o foco de maior interesse num espectro de infravermelho.²⁷

Só em 1800, William Herschel reconheceu a radiação IV como uma região distinta do espectro electromagnético quando media o efeito de aquecimento do sol.²⁵

Devido à dificuldade de construir detetores para este tipo de radiação, apenas em 1903, William Coblentz conseguiu começar a medir com precisão o espectro IV de centenas de compostos orgânicos e inorgânicos. O interesse na espectroscopia IV aumentou de novo, quando nos anos 30 foram construídos os primeiros protótipos de espectrofotómetros de IV.²⁵

No final do séc. XIX, Lord Rayleigh percebeu que o resultado de um interferómetro (desenvolvido por Albert Michelson) podia ser convertido num espectro, através da transformada de Fourier.

Porém, devido à complexidade numérica, só em 1949 Peter Fellgett conseguiu calcular um espectro a partir de um interferograma. Esta complexidade dos cálculos abrandou o crescimento da técnica FTIR até que em 1964, James Cooley e John Tukey reduziram o tempo de cálculo de horas para alguns segundos, através da descoberta do algoritmo rápido da transformada de Fourier.

Em 1969, a Digilab lançou no mercado o primeiro espectrómetro FTIR com um minicomputador integrado, tornando todo o processo de obtenção do espectro IV bastante rápido.

No FTIR, a resolução é alta ($\leq 0,001\text{ cm}^{-1}$) e, como os dados passam de sinal analógico para digital, são facilmente manipuláveis, permitindo combinar vários espectros, eliminando absorções aleatórias e originando excelentes espectros. O espectro obtido por este método mostra a percentagem no modo de transmissão no eixo dos yy e a frequência IV em termos de número de onda no eixo xx .^{25,27}

A espectroscopia de IV tem como principal característica a identificação de grupos funcionais, pois certos grupos de átomos sob radiação IV originam bandas nas mesmas frequências ou em frequências próximas independentemente do resto da molécula. A identificação de um dado material pode ser realizada através da interpretação do seu espectro, recorrendo a estas frequências de grupo, podendo ainda recorrer-se à sua comparação com espectros de referência numa base de dados.

3.1.1 Microespectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier (FTIR- μ S)

O acoplamento de um microscópio a um espectrómetro de IV dispersivo originou nos anos 50 os primeiros microespectrómetros de IV, no entanto, a razão sinal/ruído deste sistema era muito baixa e o interesse por esta técnica diminuiu. Por esta razão, só em 1983, ressurgiu o interesse nesta técnica, com o aparecimento dos microespectrómetros FTIR. Os primeiros microscópios eram posicionados dentro do compartimento da amostra, de modo a direcionar o feixe de radiação IV da fonte para a amostra.

Nas experiências no modo de transmissão, após passar pela amostra, a radiação IV é recolhida e direcionada de volta para o espectrofotómetro onde é enviada para o detetor **MCT (telureto de mercúrio e cádmio)** que é criogenicamente, fornecendo elevada sensibilidade e valores de razão sinal/ruído elevados, essenciais para as amostras na ordem do micrómetro.

Melhoramentos na razão sinal/ruído foram obtidos com a mudança do detetor para o sistema do microscópio, minimizando percurso do feixe, após passar pela amostra. Por fim, o microscópio foi retirado do compartimento da amostra e passou a formar com o espectrofotómetro de IV um corpo unificado, conseguindo-se maximizar a informação e sensibilidade obtidas das microamostras, isolar áreas da amostra através de uma abertura de dimensão variável, sendo por isso reconhecida, nesta técnica, um grande potencial para a análise das reduzidas amostras de obras de arte.²⁵

3.1.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier *in situ* (FTIR *in situ*)

Um equipamento de FTIR *in situ*, consiste num espectrómetro de infravermelho que tem como principal característica poder ser transportado e utilizado em qualquer lugar, assim como poder efetuar de reflexão, evitando-se assim a recolha de amostras.

Foi em 1959 que se começou a explorar a reflexão para análises de IV, existindo diversos tipos de reflexão. Francis and Ellison desenvolveram a reflexão externa, onde o ângulo de reflexão e o ângulo de incidência do raio são iguais, podendo o raio ser refletido pela superfície da amostra (especular) ou por uma superfície espelhada sob uma fina camada de amostra (reflexão-absorção).²⁵

A reflexão interna (**IRS**) ou reflexão total atenuada (**ATR**) foi introduzida no início dos anos 60 e tornou-se popular por ser fácil de utilizar e de um modo não destrutivo de análise. Neste caso o raio incidente é internamente refletido no interior de um cristal constituído por um material de alto índice de refração, que é colocado em contacto com a amostra. A Reflexão difusa (**DRIFTS**) não foi muito utilizada até ao desenvolvimento dos espectrómetros de FTIR. Neste caso, a luz é refletida em numerosos ângulos diferentes do ângulo de incidência.²⁵

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier *in situ*, especialmente no campo das artes, usa maioritariamente a reflexão especular, Fig. 3-1, uma vez que é uma técnica não invasiva e das mais práticas de utilizar. Os espectros, assim traçados, necessitam ser convertidos em espectros de transmitância com a transformação de Kramers-Kronig, que calcula a partir dos dados especulares os índices de refração e absorção.

Para obter espectros de alta qualidade, a amostra deve ser altamente reflectora.²⁵ Por outro lado, quando as obras têm verniz, a análise, sendo superficial, dará maioritariamente o espectro de IV do verniz, em vez do espectro das camadas superficiais de tinta.

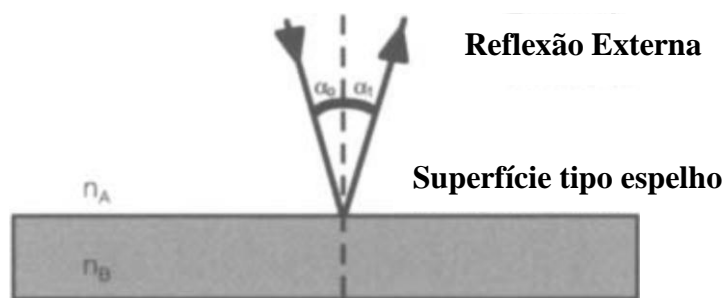


Fig. 3-1 - Representação da reflexão externa (especular).²⁵

3.2 Pirólise seguida de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (Py-GC-MS)

A cromatografia gasosa (GC) ou líquida (LC) não são muito adequadas para a análise de tintas sintéticas modernas, uma vez que os polímeros que nelas se encontram como aglutinante têm elevada massa molecular, não sendo voláteis e sendo maioritariamente insolúveis nos solventes de cromatografia.

Os materiais poliméricos podem no entanto ser quebrados em fragmentos voláteis por pirólise, antes de serem analisados por GC. Esta técnica, (Py-GC), já usada nos anos 60 pela ciência forense, só nos anos 90 se mostrou capaz de identificar a maioria dos aglutinantes usados nos materiais de pintura. Em estudos científicos de obras de arte, incorpora-se ao Py-GC um espectrómetro de massa por 4 razões.²⁸

Primeiro, o espectrómetro de massa confirma a identidade de qualquer pico cromatográfico, sendo ao contrário do Py-GC capaz de fazer a distinção entre dois ou mais picos com o mesmo tempo de retenção. Em segundo lugar, se dois ou mais picos se sobrepuserem num pirograma (nome dado aos pirogramas quando se junta a pirólise com a cromatografia), o espectro de massa conterá os iões de cada componente, permitindo ao analista perceber a presença de mais que um composto nesse pico. Em terceiro lugar, o espectrómetro de massa (MS) possibilita a deteção de materiais em concentrações extremamente baixas. Por último, o MS permite identificar “picos desconhecidos” através da interpretação dos espectros de massa, o que é importante no caso das tintas modernas, quando a informação sobre a sua formulação e composição das amostras conhecidas (materiais padrão) nem sempre é possível de obter dos fabricantes de tintas.

A técnica de GC-MS consiste na introdução da amostra numa corrente de gás inerte, como o **hélio**, que atua como gás de arraste. O fluxo deste gás (fase móvel) passa pela coluna cromatográfica, que retém as substâncias com maior afinidade, com a relação à fase estacionária (que normalmente é constituída por **dimetilpolisiloxano** (apolar) ou uma mistura (menos apolar) de **95% de dimetilpolisiloxano com 5% de difenilpolisiloxano**)²⁹, separando-as das substâncias com menor afinidade face à fase estacionária.³⁰

Conforme eluem da coluna, as substâncias são detetadas e identificadas por um espectrómetro de massa, que as ioniza e as separa de acordo com a razão massa/carga (m/z), sendo os valores registados no espectro de massa. O espectrómetro de massa é constituído por uma fonte de ionização, analisador e um detetor, num sistema em vácuo, ligados a um sistema de tratamento de dados.³⁰

As fontes de ionização mais utilizadas em espectrometria de massa são as de Ionização eletrónica (EI), onde as amostras em fase gasosa são bombardeadas com eletrões de alta-energia, levando à produção de um radical catião, o ião molecular. A EI é apropriada para amostras voláteis, de baixa massa molecular e termoestáveis, gerando iões de alta energia e havendo fragmentação das moléculas da amostra ionizadas.

Como a EI pode levar a fragmentação extensiva, não se observando ião molecular, usam-se por vezes técnicas de ionização mais suaves como a ionização química (CI), onde as moléculas em fase de vapor da amostra colidem na fonte de CI com um gás reagente ionizado. Esta técnica, ao causar menor fragmentação gera pouca informação sobre a estrutura da amostra. Assim, em arte recorre-se à CI quando é necessário identificar picos desconhecidos através da determinação da massa molecular.³⁰

Relativamente aos analisadores de massa, o mais comum é o quadrupolo, que consiste em dois pares de cilindros paralelos, colocados entre a fonte e o detetor, onde os iões entram com um potencial de aceleração baixo.

A voltagem entre cada par de cilindros é composta por uma componente de corrente contínua (DC) e uma outra de corrente alternada (AC), resultando a soma destas duas componentes em trajetórias tais que apenas os iões com uma determinada energia cinética descrevem a trajetória correta para chegarem ao detetor, colidindo os outros com os cilindros do analisador. Mantendo a relação entre a diferença de potencial DC e AC igual, mas variando os parâmetros em conjunto, são analisados diferentes valores m/z . Face a outros analisadores, o quadrupolo é relativamente barato, pequeno, leve, robusto e rápido.

Na análise por Py-GC-MS, as amostras são pirolisadas antes de entrarem no cromatógrafo, sendo os pirolisadores mais utilizados os de filamento e os de ponto de Curie.³⁰ No pirolisador de filamento, a amostra colocada numa barqueta de quartzo é inserida numa resistência de platina em espiral, que atinge temperaturas na ordem de 600 a 800°C. Com este sistema pode ser definida qualquer temperatura de pirólise. Porém a resistência pode alterar-se ao longo do tempo, assim como a correspondência entre a temperatura real e a definida no controlador. Além disso, o filamento pode não aquecer uniformemente no seu comprimento, podendo levar a problemas de reprodutibilidade.³⁰

Nos pirolisadores por ponto de Curie, o tratamento térmico é produzido por um filamento constituído por um metal ou liga metálica com propriedades ferromagnéticas que por indução magnética, aquece rapidamente até ao ponto de Curie, temperatura em que ocorre a transição entre as propriedades ferromagnéticas e paramagnéticas.³⁰

O pirolisador de ponto de Curie torna a temperatura final bem definida, melhorando a reprodutibilidade da pirólise, porém variar a temperatura, sem alterar a composição da liga torna-se impossível, além de que a liga pode catalisar reações indesejadas durante a pirólise, razões pela qual para materiais sintéticos, especialmente os de estrutura ou composição pouco conhecidos, se escolhe a pirólise por filamento de resistência, permitindo fazer vários ensaios, sem se alterar a liga, tendo-se o cuidado de controlar o estado do filamento de modo a poder ser trocado se necessário.^{30,31}

Muitos estudos revelam o sucesso da Py-GC-MS, quer na identificação de pigmentos orgânicos e seus fragmentos característicos,³² quer na identificação de resinas sintéticas com elevada massa molecular (como os poliacrilatos e os poliacetatos de vinilo) e algumas resinas de baixa massa molecular (como as resinas fenólicas, cetónicas ou hidrocarbonadas),³²

O Py-GC-MS é também uma técnica útil, para através da razão palmitato para estearato (**P/S**), típica e constante para cada óleo, discriminar o tipo de óleo usado em tintas de óleo.

3.2.1 Hidrólise e Metilação Termicamente-assistida seguida de Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massa (THM-GC-MS)

Os produtos de pirólise das resinas alquídicas, têm grupos polares, podendo criar problemas de resolução na coluna apolar. Nestes casos e para identificação da razão **P/S** dos óleos usados na formulação das tintas alquídicas, recorre-se a uma técnica de derivatização introduzida por Challinor, a hidrólise e metilação termicamente assistidas (THM). A técnica THM começa com a saponificação dos grupos éster da resina por ação do derivatizante alcalino, **hidróxido de tetrametilamónio (TMAH)**. A saponificação, origina a formação de grupos funcionais acídicos ($pK_a < 12$), que são desprotonados pela forte alcalinidade do **TMAH**, formando carboxilatos de tetrametilamónio quaternário ($RCOO^-R_4N^+$). Quando estes sais de tetrametilamónio são injetados na interface pirolisador/cromatógrafo, por ataque nucleofílico termicamente induzido por parte dos aniões carboxilato ($RCOO^-$) aos grupos metílicos do catião tetrametilamónio (R_4N^+), ocorre a transformação térmica dos sais no éster metílico e na amina correspondentes durante a pirólise,^{30,32,33} Fig. 3-2. Quando se utiliza um agente metilante como o **TMAH**, antes da inserção da amostra no pirolisador, a técnica passa a chamar-se Hidrólise e Metilação Termicamente-assistida seguida de Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa, ou THM-GC-MS.

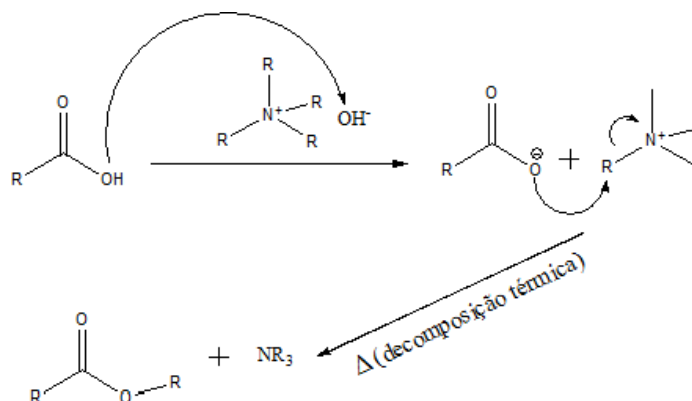


Fig. 3-2 - Mecanismo de acção do derivatizante (TMAH).

3.3 Colorimetria

A luz visível é constituída por ondas transversais, com comprimentos de onda entre 400 e 750 *nm*. Cada comprimento de onda do espectro origina uma sensação diferente no olho do observador, que em resultado da absorção preferencial de determinada região do espectro visível da luz branca após interação com um objeto, percebe uma cor. Essa percepção e interpretação torna-se altamente subjetiva, dependendo de fatores como a fadiga ocular, da idade, de fatores fisiológicos ou mesmo quando não se considera estes fatores físicos, a conceção mental de uma cor, está dependente de referências pessoais. Para tornar a medição menos subjetiva, foram desenvolvidos aparelhos, como os espectrofotómetros ou os colorímetros capazes de diferenciar uma cor das outras, atribuindo a cada cor parâmetros numéricos.³⁴

Um espectrofotómetro mede a luz refletida ou em vários pontos do espectro visível, resultando uma curva única específica para cada cor. Já um colorímetro, que é um aparelho triestímulo, que usa filtros para o vermelho, verde e azul que emulam a resposta do olho humano à luz e à cor. O maior inconveniente dos colorímetros é que não consegue compensar os efeitos de metamerismo, provocado pelo desvio na aparência de uma amostra devido à luz utilizada para iluminar a superfície, uma vez que usa um único tipo de luz (incandescente ou de Xénon) e porque não registam o espectro de refletância do meio para prever este desvio. Por sua vez, os espectrofotómetros conseguem compensar este desvio, originando medições de cor mais precisas e com maior reprodutibilidade.³⁴

A grande vantagem dos colorímetros é a possibilidade de permitirem detetar mudanças de cor, em processos de controlo de modo rápido, além de se tornar mais barato que um espectrofotómetro.³⁴

Cada cor é baseada em três elementos distintos: o tom (*hue*), modo como percebemos a cor de um objeto; saturação (*chroma*), indica se a cor é mais viva ou baça; e luminosidade (*lightness*) indica se a cor está mais perto do preto ou do branco, ou seja, se a cor é escura ou clara. A descrição de uma cor usando estes três atributos consegue, de modo preciso, identificar uma cor em relação a outras.³⁴

3.3.1 A escala de Mansell e o sistema de cores CIE

Em 1995, o artista Albert H. Munsell criou um sistema para ordenação de cores baseado na percepção humana, fazendo corresponder valores numéricos a três propriedades da cor: tom, luminosidade e saturação. Em 1931, a CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage* ou Comissão Internacional de Iluminação), entidade responsável pelas recomendações internacionais de fotometria e colorimetria, padronizou os sistemas ordenados de cor pela especificação da fonte de luz, do observador e da metodologia utilizada.³⁴

Os humanos vêem cores devido ao processamento dos olhos da interação da luz que atinge um objeto. Para se ver essa cor, é necessário uma fonte de luz (iluminante), um objeto (amostra) e um observador. A utilização de aparelhos que consigam ver e registar as diferenças num espaço de cores, em vez de utilizar os olhos do observador, reduz a influência de fatores físicos e referências pessoais do observador.³⁴

Os aparelhos de medição de cor recolhem e filtram os comprimentos de onda da luz refletida num objeto, percecionando esses comprimento de onda como valores numéricos que são registados como pontos ao longo de um espectro da zona do visível, traçando uma curva espectral que é uma marca única de cada cor.

Após a obtenção da curva de refletância de uma cor, os dados são multiplicados pelo padrão iluminante CIE, que é a representação gráfica da fonte de luz sob a qual as amostras são visualizadas. Dentro dos exemplos de iluminantes utilizados cuja potência afetam o modo como vemos uma cor, encontramos os iluminantes A (incandescência), D65 (que simula o espectro luminoso da luz do dia) e F2 (fluorescente).³⁴

Ao resultado obtido multiplica-se ainda pelo observador padrão CIE, que representa o modo como em média um pessoa vê uma cor ao longo do espectro do visível. Os tipos de observador padrão mais correntes são o observador de 2° e 10° que remetem para o ângulo de visão do observador.³⁴

No fim destes cálculos, os dados ficam convertidos em valores triestímulo XYZ que conseguem agora identificar uma cor numericamente.

Porém, a escala CIE XYZ, tem má correlação com as especificações da cor, pois se o Y se correlaciona com o valor de luminosidade, já os valores de X e Z, não se correlacionam nem com o tom, nem com a saturação da cor.

Para ultrapassar esta situação criaram-se novas escalas de cor baseadas na teoria de que duas cores não podem ser simultaneamente verdes e vermelhas, nem amarelas e azuis ao mesmo tempo. Deste modo, valores singulares podem ser usados para descrever os atributos: vermelho/verde e amarelo/azul de uma cor. Dentro deste tipo de escalas, uma das recomendadas pela CIE é a escala de cores CIELAB que utiliza coordenadas cartesianas, onde L^* define o valor de luminosidade, a^* o valor de vermelho/verde e b^* o valor de amarelo/azul. Como se pode ver na Fig. 3-3, no eixo a^* , quando uma cor se desloca para $+a$, desvia-se para o vermelho ao passo que quando se desloca para $-a$ desvia-se para o verde. No eixo b^* , o movimento para $+b$ dá o desvio para o amarelo, enquanto $-b$ denota o movimento para o azul. O eixo L^* corre verticalmente e $L=0$ denota total absorção (cor mais escura) ao passo que $L=100$ denota ausência de absorção (cor mais clara), o centro do eixo L^* denota um tom cinzento.³⁴

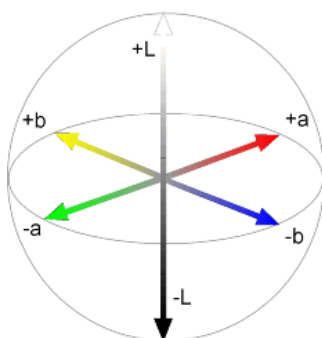


Fig. 3-3 - Representação gráfica da escala CIELAB ($L^*a^*b^*$).³⁵

4 Procedimento experimental

A escolha das tintas comerciais estudadas neste trabalho pretendia englobar as tintas usadas por artistas ou que tivessem a finalidade de serem usadas por artistas. O tipo de tintas deste tipo mais facilmente disponíveis comercialmente são as tintas «Griffin Fast Drying Oil Colour», da marca inglesa Winsor & Newton™.

Na Tabela 2 enumeram-se as tintas estudadas, assim como as informações apresentadas nos respetivos rótulos (além do agente *anti-skinning*, 2-butanona oxima). Os pigmentos que cada tinta contém são descritos, nos rótulos, através de um código composto por um p, ao qual se segue a letra de cor (**w** – white(branco), **b** – blue(azul), **r** – red(vermelho), **bk** – black(preto), **g** – green(verde), **br** – brown(castanho), **y** – yellow(amarelo), **o** – orange(laranja), entre outras) e por último um número que define cada um dos diversos pigmentos.

Tabela 2 - Tintas escolhidas e respectivas informações fornecidas pelo fabricante.

| Nº Catálogo | Nome da tinta | Nº dos pigmentos | Nome dos pigmentos |
|-------------|--------------------------|--------------------|--|
| 137 | Azul Cerúleo | PB35 | Estanato de Cobalto |
| 263 | Azul Ultramarino Francês | PB29 | Complexo aluminossilicatado de Sódio com Enxofre |
| 331 | Negro de marfim | PBk9 | Negro de osso |
| 514 | Ftalocianina azul | PB15 | Ftalocianina de Cobre |
| 522 | Ftalocianina Verde | PG7 | Ftalocianina Clorada de Cobre |
| 538 | Azul da Prússia | PB27 | Ferrocianeto Férrico alcalino |
| 552 | Siena Natural | PY43 ou PBr7 | Óxido de Ferro Natural |
| 603 | Laca escarlate | PR188 | Naftol AS |
| 644 | Branco de Titânio | PW6 | Dióxido de Titânio |
| 680 | Tom de Vermelhão | PW6 + PO36 + PR170 | Dióxido de Titânio + Benzimidazolona laranja + Vermelho naftol |
| 730 | Amarelo Winsor | PY74 | Arilamida amarela |

4.1 Análise dos filmes de tinta sem envelhecimento

Após a aquisição das tintas, prepararam-se em lâminas de vidro filmes das respetivas tintas de modo a terem uma espessura mínima que minimizasse que simulasse o efeito obtido de uma pintura em cavalete com pincel, com a existência de pontos com alguma rugosidade da superfície.

Foram preparados dois filmes de cada tinta, denominadas como A e B, de modo a ter um filme de controlo.

Após se apresentarem secas ao tacto, o que demorou dois dias, foram efetuados os ensaios de FTIR- μ S (Microespectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier) e de FTIR *in situ* (espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier *in situ* por Refletância), nos filmes A e dos filmes B.

Para o FTIR- μ S foi utilizado o microscópio de IV Continuum™ da Thermo Nicolet® acoplado ao espectrómetro de infravermelho Nexus™ 670 FTIR da Thermo Nicolet® Fig 4-1 tendo-se utilizado o software OMNIC 6.0 da Thermo Nicolet® para processar e tratar os espectros. Como método de preparação de amostras, recorreu-se a uma microcélula de compressão de diamante *μcompression cell version 3.0 da SpectraTech* Fig 4-1, na qual se colocou uma pequena amostra do filme de tinta a analisar, que foi comprimida entre as duas janelas de diamante que constituem a célula. Após a compressão da amostra e separação das janelas, colocou-se a janela contendo a amostra sob a objetiva do microscópio.

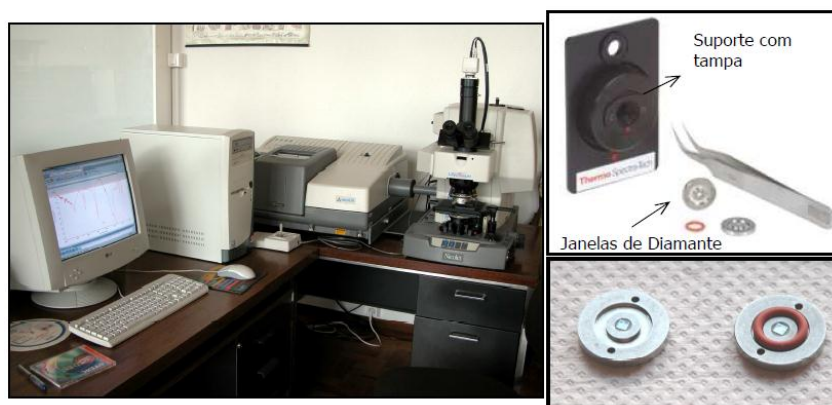


Fig. 4-1 – Microespetrómetro de infravermelho, células de compressão de diamante³⁰ e respectivo suporte para compressão de amostras para análise.

Após a aquisição do espectro de *background*, sob uma zona da célula sem amostra, adquiriu-se então o espectro de IV da amostra. Cada espectro resulta da acumulação de 256 varrimentos, com resolução 4 cm^{-1} , com apodização Happ-Genzel, Correção de fase Mertz e sem preenchimento com zeros. Os espectros foram traçados na região com escala entre os 4000 e os 650 cm^{-1} .

Para o FTIR *in situ*, não foi necessário recorrer a recolha de amostra, utilizou-se um espectrómetro Alpha-R™ da Bruker Optics® (**Fig 4-2**) e o programa OPUS 6.5 Bruker® para processamento e tratamento dos espectros. Os espectros foram traçados na região com escala entre os 3500 e os 350 cm^{-1} .

Posicionando cada filme num suporte vertical, com ajuda de um adesivo posicionou-se cada amostra junto da zona de saída do feixe. Depois de ajustada a posição, procedeu-se à aquisição do background com uma acumulação de 256 varrimentos, utilizando um acessório adequado com uma extremidade fechada contendo no interior um espelho revestido com uma película de ouro. Trocando o acessório para aquisição de *background* por um acessório com uma abertura adequada à área do filme a analisar (neste caso o acessório de maior abertura existente) e aproximando o máximo possível o filme da zona de saída do feixe, adquiriu-se o espectro. Com o auxílio de um interferograma, visualizado através do *software*, é possível ajustar a posição do filme de forma a se obter o maior valor de sinal em módulo.

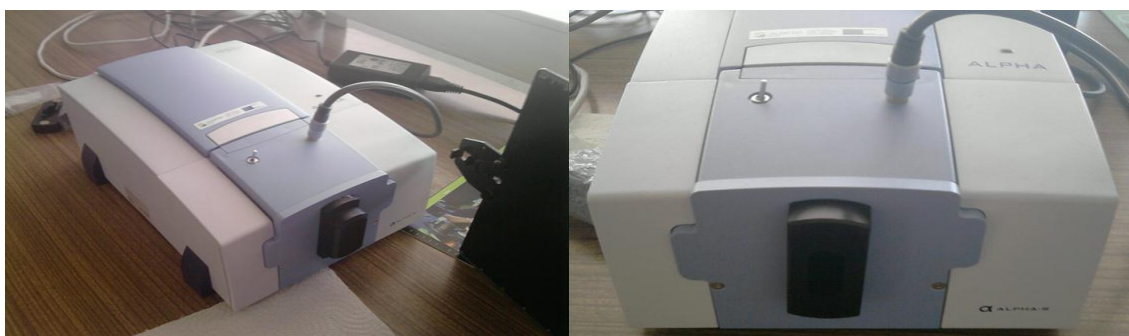


Fig. 4-2 – Espectrómetro de IV portátil com o acessório de background (à esquerda) e com o acessório para amostras usado neste trabalho (à direita).

Depois de ajustado e maximizado o sinal, obtiveram-se três espectros, cada um deles resultado da acumulação de 128 varrimentos. Depois de vários testes, determinou-se que deste modo se obtinham espectros com boa razão sinal/ruído e em menos tempo.

Após adquirir os espectros no modo de reflexão, estes surgem representados em refletância, sendo necessário aplicar-se a transformada de Kramers-Kronig, que permite corrigir os desvios de posição e de forma das bandas observadas no espectro em refletância obtido por reflexão especular, obtendo-se num espectro que pode ser apresentado em absorvância ou transmitância.

Por fim, os três espectros adquiridos foram processados originando um espectro resultante da sua média, no qual foram marcados os valores de número de onda das bandas de absorção que nele surgem.

No FTIR *in situ*, rejeitou-se os 500 cm^{-1} entre os 4000 cm^{-1} e os 3500 cm^{-1} , pela razão que se pode observar na Fig 4-3: a zona de elongação O-H e N-H aparece com sinal negativo o que provoca uma “compressão” de todo o espectro e não permite obter uma boa correção ao aplicar-se a transformada de Kramers-Kronig.

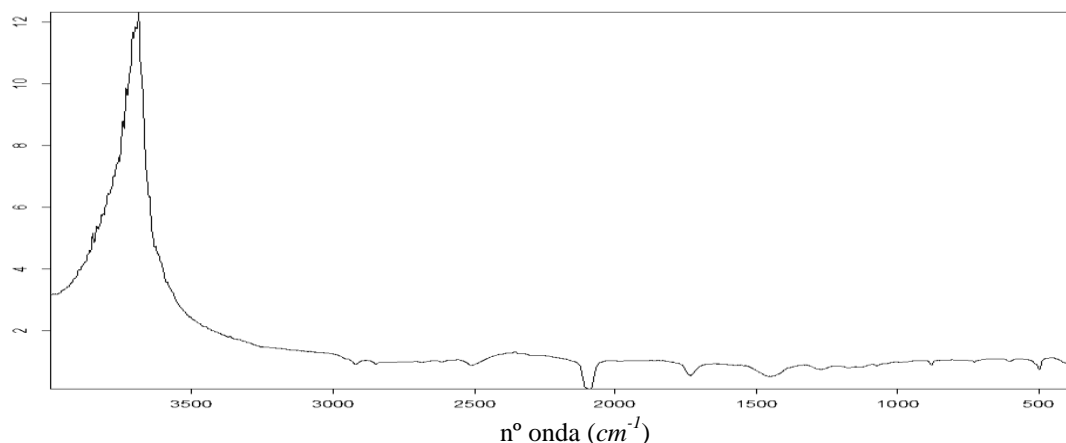


Fig. 4-3 – Espectro obtido a partir do FTIR *in situ* em transmitância, para o azul da Prússia obtido entre os 4000 e 350 cm^{-1} .

Analisou-se também os filmes não envelhecidos por Py-GC-MS. Antes de se efetuar os ensaios, houve necessidade de otimizar um método para melhorar definição dos pirogramas. Os ensaios de PY-GC-MS foram feitos com um equipamento Fig 4-4 composto por um pirolisador de filamento CDS Pyroprobe 2000™, por um cromatógrafo gasoso (GC) Agilent 6890N™ equipado com uma coluna HP-5ms™ da Agilent Technologies® (com 30 m de comprimento; $0,25\text{ mm}$ de diâmetro interno e $0,25\text{ }\mu\text{m}$ de espessura de filme) e um espectrómetro de massa (MS) de impacto eletrónico (EI) com detetor do tipo quadrupolo Agilent 5975N™.

Para encontrar e otimizar um método de análise de tintas alquílicas, foram testados diferentes parâmetros, desde o tempo de purga do pirolisador, a razão de *split* no injetor, ou o programa de temperaturas do forno do cromatógrafo.



Fig. 4-4 - Sistema Py-GC-MS e pirolisador de filamento de platina.

Depois de várias tentativas estabeleceu-se o seguinte método: a amostra ($<50 \mu\text{g}$) colocada numa barqueta de quartzo foi inserida no filamento de platina. A interface do pirolisador, onde ocorre a pirólise a 610°C durante 10 segundos, foi mantida a 250°C . Após a introdução do filamento na interface, fez-se uma purga do ar dentro da interface, utilizando-se o mesmo gás da fase móvel do GC. Para o tempo de purga antes da pirólise, estabeleceu-se como ideal os 15 segundos. A nível de razão de *split*, foi escolhida a razão 10:1.

Quanto ao programa de temperaturas, estabeleceu-se que a temperatura inicial seria definida e mantida a 40°C durante 1 minuto, ao qual se segue uma rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$ até aos 190°C , seguindo-se um patamar de 1 minuto a essa temperatura; depois nova rampa de aquecimento a $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$ até aos 220°C , surgindo novo patamar de 2 minutos a 220°C , após o qual se volta a aquecer à mesma razão de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$ até aos 230°C . Aquece-se novamente a $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$ até aos 240°C , após atingida e mantida durante 2 minutos a temperatura a 240°C , continua-se o aquecimento até aos 290°C , a temperatura final em que permanece durante dois minutos. Os espectros de massa foram adquiridos entre as razões massa/carga 45 e 550.

Optou-se por utilizar nas análises aproximadamente $1,2 \mu\text{l}$ de derivatizante **TMAH**, (Aldrich, 25 % (*m/m*) em metanol) por amostra por este permitir uma boa resolução dos ácidos das cadeias típicas do óleo e permitir o aparecimento do éster metílico do álcool polihídrico presente na formulação das tintas. Com o derivatizante, a técnica passa a designar-se THM-GC-MS.

É visível na (Fig 4-5) por exemplo, que com o 2º método, o que foi escolhido, obtém-se um pirograma com melhor resolução durante o tempo total da análise. Ao passo que no 1º método, a zona referente aos ácidos típicos de óleos – importantes na análise de tintas alquílicas – é pouco perceptível, perdendo-se informação.

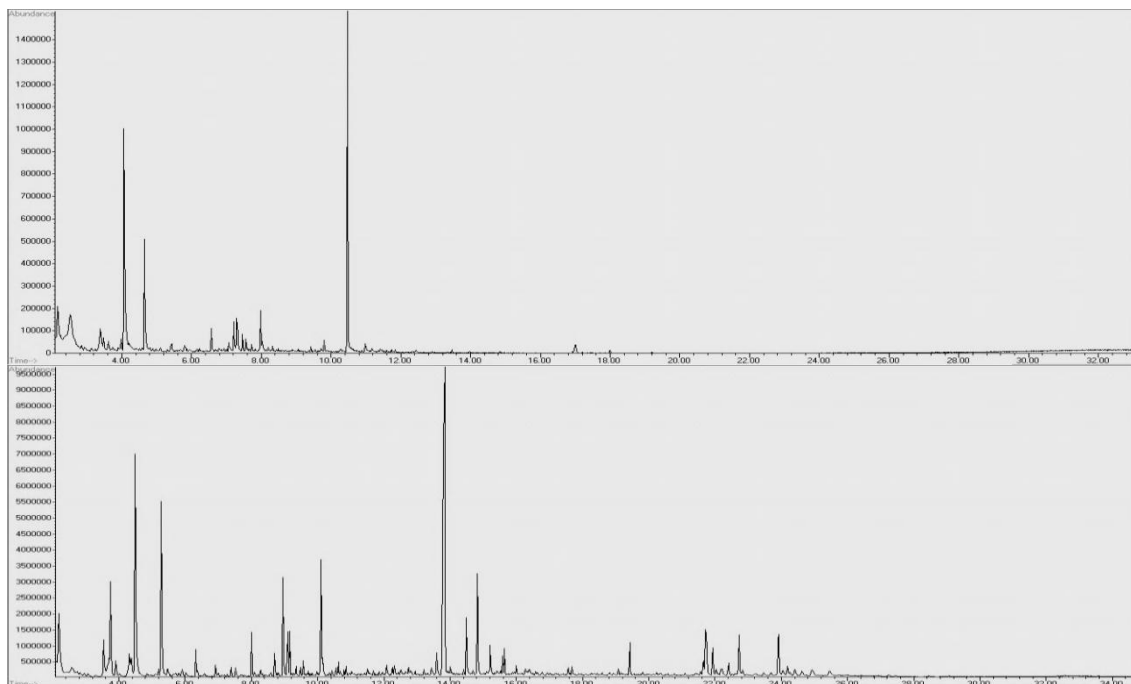


Fig. 4-5 - Comparação entre um pirograma (em cima) obtido com o método Alk15_10_5/15sSPLIT10 (com aquecimento inicial de 40-190 °C a 15°C/minuto, seguindo de 10 °C até 220 °C e a 5 °C/minuto até aos 290 °C) e um pirograma (em baixo) obtido com o método Alk_10_10_10_10/15sSPLIT10 que foi escolhido para esta tese.

Após as análises de Py-GC-MS, efetuaram-se os testes colorimétricos recolhendo num Datacolor CHECK II PLUS™ com um iluminante D65 e um observador 10º os parâmetros necessários para localizar as cores nas escalas CIELAB e CIELCH. Os valores para cada cor são obtidos da média de 3 ensaios aproximadamente no mesmo ponto. Podem ocorrer pequenos desvios devido ao aparelho não ficar totalmente estacionário durante as análises.

4.2 Análise dos filmes de tinta durante e após o envelhecimento

Após a análise dos filmes iniciais, colocou-se os filmes numa câmara de fotoenvelhecimento Solarbox[®] 3000e, com um filtro de UV que elimina toda a radiação abaixo dos 310 nm, para simular a luz que entra por uma janela e com intensidade luminosa de 500 W/m² em ciclos de 168 horas a uma temperatura de 50 °C e a cerca de 40 % de humidade relativa. Ao fim de cada ciclo, os filmes foram controlados usando as duas técnicas FTIR e por colorimetria. Podemos estimar o impacto de cada ciclo de envelhecimento, uma vez que:

1 W/m² corresponde a 97,037 lux, então 500 W.m⁻² correspondem a 48518,5 lux de exposição, assim se considerarmos um tempo de exposição normal de 3000 h.ano⁻¹ na galeria de um museu³⁰ (correspondente a uma exposição diária de 8 h por dia).

Sabendo que a exposição normal diária de luz num museu é de 150 lux, obtém-se o total de 450000 lux.h.ano⁻¹. Assim se os filmes estiverem sujeitos a 48518,5 lux, então obtém-se um total de 8151108 lux.h durante as 168 h de cada ciclo.

Assim, se 450000 lux.h corresponderem a 1 ano de exposição normal no museu, então 8151108 lux.h corresponderam a cerca de 18,1 anos de exposição na galeria de um museu. Por fim, se somarmos o efeito acumulado durante os 8 ciclos, corresponderá a 144,9 anos, de exposição contínua a esta quantidade de energia luminosa.

Finalizados 8 ciclos, voltaram-se a retirar amostras dos filmes para análise FTIR-us, FTIR *in situ*, para análise final por THM-GC-MS, bem como para as análises finais de colorimetria.

4.3 Análise da pintura “Francisco de Assis” de Álvaro Lapa

Para o caso de estudo escolheu-se a obra “Francisco de Assis” do pintor Álvaro Lapa, datada de 1989, atualmente pertencente ao acervo do Centro de Arte Moderna José de Azevedo Perdigão da Fundação Calouste Gulbenkian.

O início do estudo deste quadro foi efetuado em Janeiro de 2011, tendo sido realizados nesta altura os cortes estratigráficos. Na Fig. 4-6, encontram-se os quatro cortes estratigráficos efetuados: 26-11-01 – fundo (canto inferior esquerdo), 26-11-02 – quadrado branco da margem, 26-11-03 – zona de platex avermelhado (margem) e 26-11-04 – fundo do canto inferior direito.

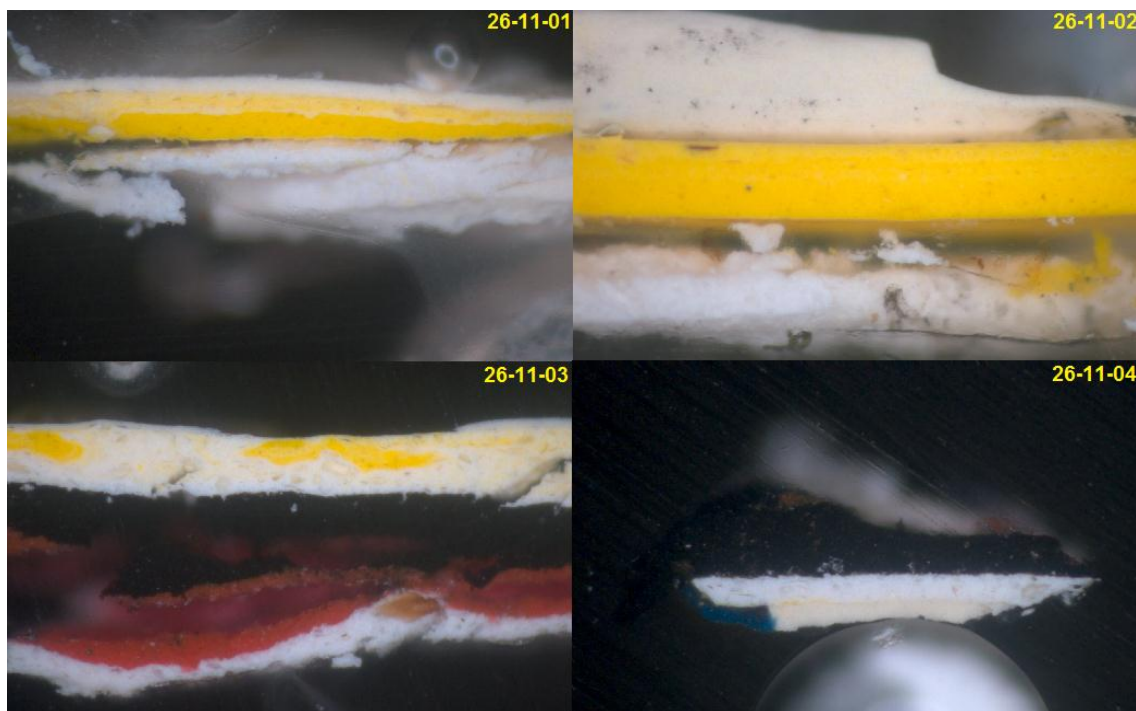


Fig. 4-6 - Cortes estratigráficos das amostras da pintura “Francisco de Assis”.

Na Fig 4-7, numerados de C1 a C4 estão os pontos de onde foram retiradas as amostras 26-11-01 a 26-11-04.



Fig. 4-7 – Fotografia da “Francisco de Assis”, de Álvaro Lapa, com a marcação dos pontos de análise por FTIR *in situ* (C1 a C4 indicam as amostras 26-11-01 a 26-11-04, recolhidas em 2011).

Foi efetuado também nesta altura a análise de FTIR- μ S pela Eng^a Ana Margarida Cardoso e a Análise de μ -XRD (microdifratómetro de Raios-X da Bruker D8 DISCOVER) pela Dra. Maria José Oliveira. Contudo a amostragem para análise FTIR- μ S foi limitada, pelo que houve pontos do quadro impossíveis de analisar por não se conseguir obter uma amostra sem danificar a obra. Por essa razão, recorreu-se à utilização do FTIR *in situ* neste trabalho para efetuar no Centro de Arte Moderna da Gulbenkian análises complementares em novos pontos da pintura, que se encontram marcados de 1 a 5 também na Fig. 4-7 e enumerados na Tabela 3.

Tabela 3 – Identificação e descrição dos pontos de amostragem e localização em função da imagem da Fig. 4-7.

| Ponto | Descrição | Localização |
|-------|------------------|--|
| 1 | Branco | Recorte branco, em baixo |
| 2 | Bege | Fundo bege, em cima |
| 3 | Preto brilhante | Preto com tom brilhante, ao centro |
| 4 | Branco brilhante | Zona branca mais brilhante que em 1, em cima |
| 5 | Vermelho | Zona de tom avermelhado, zona central |

Por fim, foi efetuada a análise por Py-GC-MS da mesma obra, recorrendo às amostras recolhidas em 2011, de modo a confirmar a identidade das resinas sintéticas usadas. Tentou-se também caracterizar, tanto quanto possível essas resinas e estabelecer assim, com o conjunto de todas as técnicas aqui mencionadas, a melhor caracterização possível da obra.

Para esta análise Py-GC-MS foram selecionadas amostras, tendo-se o cuidado de isolar ao máximo as várias camadas de tinta umas das outras. Alguns casos houve em que não foi possível isolar completamente as camadas, tendo que haver mais tarde uma comparação entre análises para saber a constituição de algumas camadas. As camadas selecionadas estão resumidas na Tabela 4.

Tabela 4 - Resumo e descrição das camadas escolhidas para análise Py-GC-MS.

| Camada | Corte | Descrição |
|-------------------------------|--------------|--|
| Preparação Branca | 26-11-1 | Camada branca usada como preparação |
| Amarela | 26-11-1 | Camada de cor amarela |
| Bege + Branca superior | 26-11-1 | Camada bege +Camada branca superficial |
| Amarela | 26-11-2 | Camada de cor amarela |
| Vermelha | 26-11-3 | Camada de cor vermelha |
| Preta | 26-11-4 | Camada de cor preta |

De destacar ainda, que por baixo da obra “Francisco de Assis”, existe outra pintura que se denominava “Os treze cartões de «art moderne»” e que esteve em exposição, em 1973, na exposição 73 na Sociedade Nacional de Belas Artes (SNBA). Álvaro Lapa era conhecido por pintar obras sobre outras pré-existentes. Apesar de não haver imagens que ilustrem essa pintura, o provável é que camadas como a amarela das amostras 1 e 2, vermelha da 3 e preta da 4, sejam dessa pintura.

5 Tratamento e Discussão dos resultados

5.1 Análise dos filmes alquídicos «Griffin Fast Drying Oil Colour» antes do envelhecimento por FTIR- μ S e FTIR *in situ*

Começando por analisar o caso do branco de titânio (**WN644**), por haver dados para comparação na literatura,¹² pode observar-se na Fig. 5-1, o espectro de IV desta tinta.

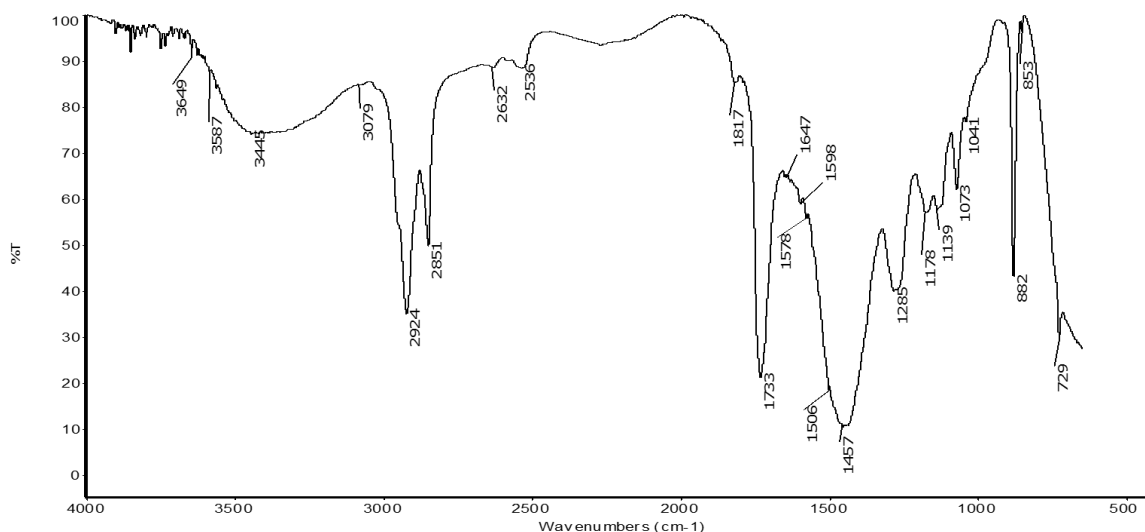


Fig. 5-1 - Espectro de IV obtido da tinta alquídica de branco de titânio (WN644) antes do envelhecimento.

Em relação ao branco de titânio, é a este pigmento que a depressão da linha de base observada na região abaixo dos 800 cm^{-1} se deve. À carga são devidas as bandas a 729 cm^{-1} atribuída à deformação planar duplamente degenerada (\mathbf{v}_4), a banda a 882 cm^{-1} atribuída à deformação fora do plano (\mathbf{v}_3), a banda aos 1457 cm^{-1} atribuída à elongação assimétrica duplamente degenerada (\mathbf{v}_2) e as bandas a 1817 cm^{-1} e 2536 cm^{-1} atribuídas às combinações ($\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_4$) e ($\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_3$) respectivamente, sendo que (\mathbf{v}_1) é devido a alongamento simétrico. Tudo bandas características dos carbonatos, neste caso carbonato de cálcio e magnésio ($\text{CaCO}_3\cdot\text{MgCO}_3$), também designado como dolomite, onde o ião magnésio gera um volume de célula unitária menor que no caso do carbonato de cálcio, originando cargas electrostáticas mais fortes que desviam os valores para maiores frequências.³⁶

À resina alquílica são devidas as bandas a 3079 cm^{-1} devida à elongação =C-H dos aromáticos, atribuída ao ácido dibásico, as bandas a 2924 e 2851 cm^{-1} de elongação assimétrica e simétrica das ligações C-H dos alcanos da cadeia de ácidos gordos, respetivamente, a 1733 cm^{-1} da elongação C=O dos ácidos gordos e do ftalato, a 1658 cm^{-1} devida à elongação -C=C- das olefinas dos ácidos gordos. Entre os 1500 e os 1600 cm^{-1} encontra-se as elongações -C=C- dos anéis aromáticos. As bandas a 1285 , 1178 e 1139 cm^{-1} são devidas à elongação C-O-C do éster do ftalato, à elongação C-O dos ésteres do óleo e à elongação C-O das ligações O-CH_3 do ftalato respetivamente. A 1073 e 1041 cm^{-1} encontram-se as deformações dos aromáticos no plano das ligações =C-H destes. A cerca de $997\text{-}981\text{ cm}^{-1}$ é visível uma banda fraca obtida da deformação fora do plano das ligações =C-H dos aromáticos.

Estes dados por si permitem distinguir a carga e dar uma possibilidade sobre o pigmento. Já em relação à resina, apenas permitem confirmar a vertente éster da resina, a existência dos anéis aromáticos aqui atribuíveis ao anel benzénico do ftalato. Permite confirmar a presença dos ácidos gordos, porém pouco diz sobre o álcool polihídrico

Na Tabela 5, encontra-se o resumo das bandas e comparação das mesmas com valores da literatura, sendo possível notar que as bandas estão relativamente próximas das obtidas na literatura, servindo estas como base para a discriminação de uma tinta alquílica e que são as procuradas em primeiro lugar em casos de estudo.

Tabela 5 - Resumo e comparativa das bandas da tinta alquílica de branco de titânio WN644.

| Bandas da Fig. 3-1 (cm^{-1}) | Bandas Literatura ¹² (cm^{-1}) | Atribuição das bandas |
|--|--|--|
| 2924 | 2929 | Elongação assimétrica das ligações C-H dos alcanos |
| 2851 | 2856 | Elongação simétrica das ligações C-H dos alcanos |
| 2536 | 2537 | ν_1 (elongamento simétrico) + ν_3 da dolomite |
| 1817 | 1799 | ν_1 (elongamento simétrico) + ν_4 da dolomite |
| 1733 | 1734 | Elongação C=O dos ácidos gordos e do ftalato |
| 1459 | 1457 | Elongação CO do grupo carbonato (ν_2) da dolomite |
| 1285 | 1272 | Elongação C-O-C do éster do ftalato |
| 1139 | 1140 | Elongação C-O das ligações O-CH_3 do ftalato |
| 1073 | 1072 | Deformações dos aromáticos no plano das ligações =C-H |
| 882 | 881 | Deformação fora do plano (ν_3) da dolomite |
| <800 (banda larga) | <800 (banda larga) | Elongação TiO_2 |
| 729 | 730 | Deformação planar duplamente degenerada (ν_4) da dolomite |

Já o espectro do FTIR *in situ*, denota algumas diferenças como é visível na Fig. 5-2. As principais diferenças em comparação com o espectro obtido por FTIR- μ S prendem-se primeiro com o intensificar da banda originada pela dolomite a 2509 cm^{-1} .

Deteta-se também mais facilmente as bandas a $997\text{-}981\text{ cm}^{-1}$ derivadas da deformação fora do plano das ligações $=\text{C}-\text{H}$ dos aromáticos. Por último, como o FTIR *in situ* permite fazer análises para as zonas mais próximas do infravermelho longínquo, é detetável uma banda aos 419 cm^{-1} que é atribuída ao dióxido de titânio, quando na forma de rutilo na sua composição³⁷. A presença da larga banda a $\approx 667\text{ cm}^{-1}$ e o ombro largo adjacente com um pouco menos de intensidade a $\approx 560\text{ cm}^{-1}$ indicam a fase anatase do dióxido de titânio.³⁷

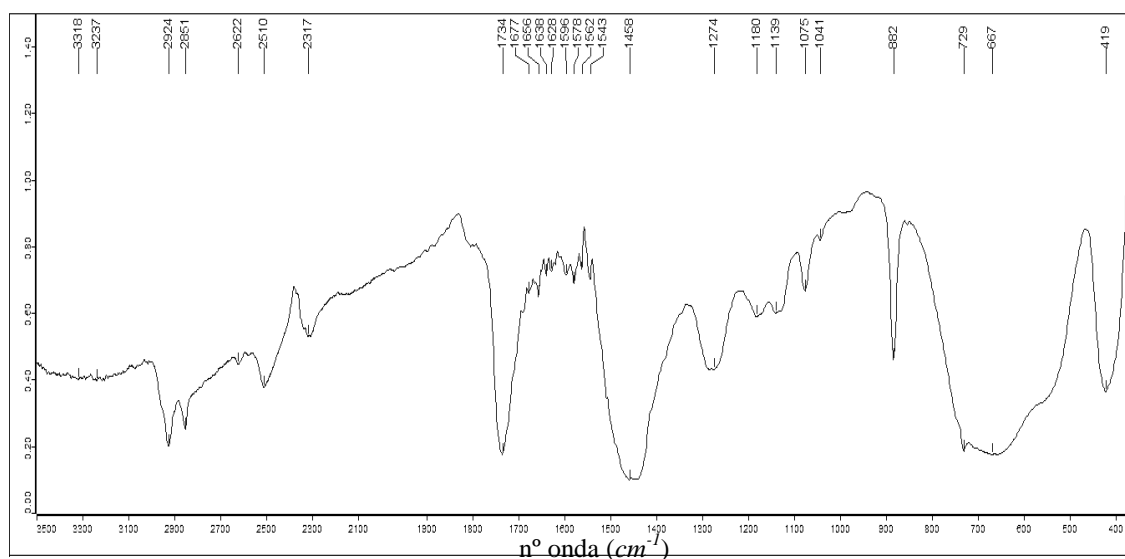


Fig. 5-2 - Espectro em transmitância obtido por FTIR *in situ* da tinta alquílica WN644.

Em seguida analisa-se a tinta (**WN137**), azul cerúleo, mais uma cor a par do branco de titânio, em que o pigmento tem natureza totalmente inorgânica, sendo neste caso estanato de cobalto. Fig. 5-3.

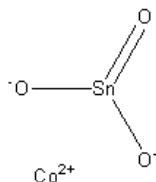


Fig. 5-3 – Representação do pigmento do azul cerúleo, estanato de cobalto.

No espectro IV da tinta **WN137**, Fig. 5-4, as vibrações dos ftalatos e da dolomite continuam presentes. As maiores diferenças localizam-se na maior intensidade da banda atribuída à deformação fora do plano das ligações **=C-H** dos aromáticos a 983 cm^{-1} . Além disso, devido à ausência da larga banda na zona inferior a 800 cm^{-1} do dióxido de titânio, surgem 3 novas bandas. Primeiro a banda a 772 cm^{-1} atribuída à deformação fora do plano de ligações **=C-H** de anéis benzénicos, especialmente de anéis 1,3-dissubstituídos. Em segundo, a vibração a 742 cm^{-1} é característica das deformações **=C-H** fora do plano de anéis benzénicos 1,2-dissubstituídos. Em terceiro, a vibração a 705 cm^{-1} associada a deformações fora do plano dos anéis aromáticos assim como à deformação fora do plano das ligações **C-H** de olefinas 1,2-dissubstituídas.

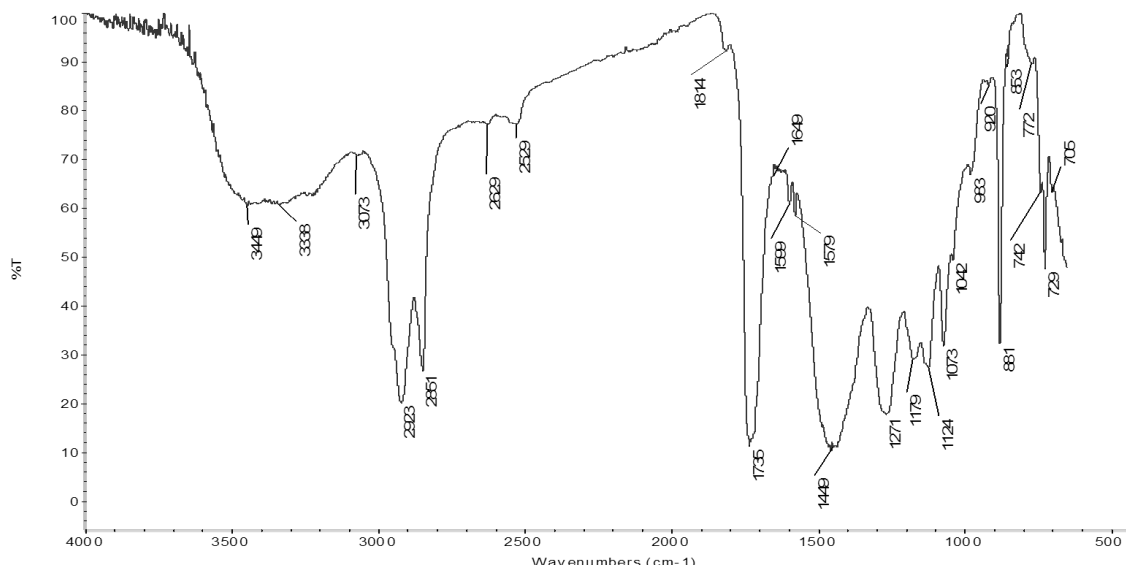


Fig. 5-4 - Espectro de IV obtido da tinta alquídica de azul cerúleo (WN137) antes do envelhecimento.

A existência de anéis benzénicos orto e meta substituídos, além de as bandas a 853 e a 705 cm^{-1} poderem também apresentar uma pequena contribuição de anéis para-substituídos (ou 1,4-dissubstituídos), indica a possibilidade de o ácido dibásico ser não só derivado do ácido ftálico, mas também do isoftálico e tereftálico³⁸, porém tal afirmação tem que se confirmar com o Py-GC-MS. Na Tabela 6, encontra-se o quadro resumo das bandas obtidas da tinta **WN137**.

Tabela 6 - Resumo das bandas da tinta alquídica de azul cerúleo WN137.

| Bandas da Fig. 5-4 (cm⁻¹) | Atribuição das bandas |
|---|---|
| 3413 | Elongação O–H dos álcoois (resina + óleo) |
| 3073 | Elongação =C–H dos aromáticos, ácido polibásico |
| 2923 | Elongação assimétrica das ligações C–H dos alcanos |
| 2851 | Elongação simétrica das ligações C–H dos alcanos |
| 2529 | ν_1 (elongamento simétrico) + ν_3 da dolomite |
| 1814 | ν_1 (elongamento simétrico) + ν_4 da dolomite |
| 1735 | Elongação C=O dos ácidos gordos e do ftalato |
| 1649 | Elongação –C=C– das olefinas dos ácidos |
| 1599-1579 | Elongações –C=C– dos anéis aromáticos dos ftalatos |
| 1449 | Elongação CO do grupo carbonato (ν_2) da dolomite |
| 1271 | Elongação C–O–C do éster do ftalato |
| 1171 | Elongação C-O dos ésteres do óleo |
| 1124 | Elongação C–O das ligações O-CH ₃ do ftalato |
| 1073 e 1042 | Deformações no plano das ligações =C–H dos aromáticos |
| 881 | Deformação fora do plano (ν_3) da dolomite |
| 853 | Deformação =C-H dos anéis benzénicos 1,4-dissubstituídos + C-H dos anéis benzénico 1,3-dissubstituídos (hidrogénio isolado) |
| 772 | Deformação =C-H fora do plano de anéis benzénicos 1,3-dissubstituídos |
| 742 | Deformações =C-H fora do plano de anéis benzénicos 1,2-dissubstituídos |
| 729 | Deformação planar duplamente degenerada (ν_4) da dolomite |
| 705 | Deformações fora do plano dos anéis aromáticos + deformação fora do plano das ligações C-H de olefinas 1,2-dissubstituídas |

O espectro obtido através da técnica FTIR *in situ*, denota também para esta tinta WN137, algumas diferenças como é visível na Fig. 5-5.

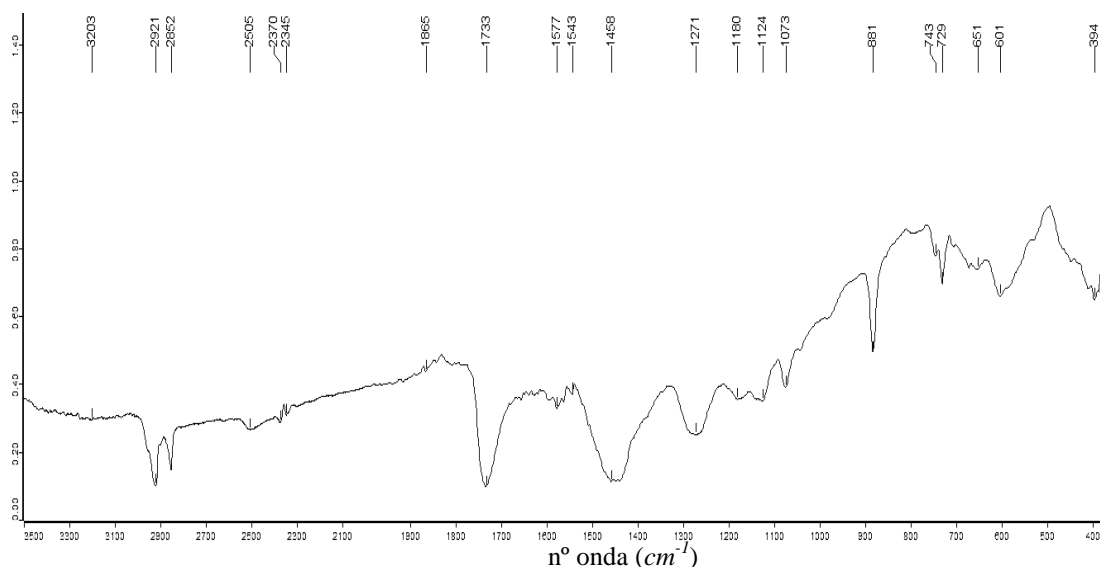


Fig. 5-5 - Espectro em transmitância obtido por FTIR *in situ* da tinta alquílica WN137.

No espectro do FTIR *in situ*, a maior diferença encontra-se na região do infravermelho longínquo, onde se vê a banda dos anéis benzénicos 1,2 dissustituídos destacada, dos outros dois tipos de substituição aromática, sendo que a segunda mais forte é a dos anéis 1,3-dissustituídos, sendo os anéis 1,4-dissustituídos os que parecem estar em menor concentração, mas que mais uma vez precisa de confirmação por Py-GC-MS.

A ausência do óxido de titânio permite detetar a banda a 669 cm^{-1} atribuída à deformação =C-H dos alkenos, a banda a 645 cm^{-1} obtidas da deformação O-C-O dos ésteres, a banda a 600 cm^{-1} está associada à deformação C-OH associada aos álcoois. A banda que surge a $\approx 450\text{ cm}^{-1}$ está associada à ligação Sn-O , do estanato. A banda a 393 cm^{-1} deve-se a deformações M-O que estarão associadas à carga.

A tinta seguinte a ser abordada é a que tem o código (**WN263**), azul ultramarino francês ou azul ultramarino sintético. Ao contrário do azul ultramarino natural que provém do pigmento lazurite, extraído do lápis-lazúli, tem como fórmula molecular, $(\text{Na,Ca})_8[(\text{Al,Si})_{12}\text{O}_{24}] (\text{S},\text{SO}_4)$ já o ultramarino sintético tem uma rede unitária de $\text{Na}_{8-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{S}_{2-4}$. Esta é a primeira das tintas que sendo ainda de raiz inorgânica, se trata já de uma rede tridimensional aluminosilicatada, tipo sodalite, com iões sódio e grupos iónicos de enxofre incorporados na rede, como mostra a Fig. 5-6.

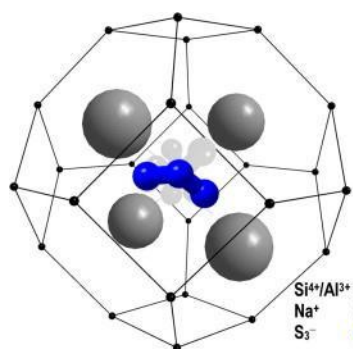


Fig. 5-6 - Rede estrutural na base do azul ultramarino.³⁹

No espectro do FTIR- μ S do azul ultramarino francês ou sintético, as vibrações dos aluminosilicatos são mais representativas e estendidas pelo espectro, não se remetendo apenas à região do espectro abaixo dos 800 cm^{-1} , como é visível na Fig. 5-7.

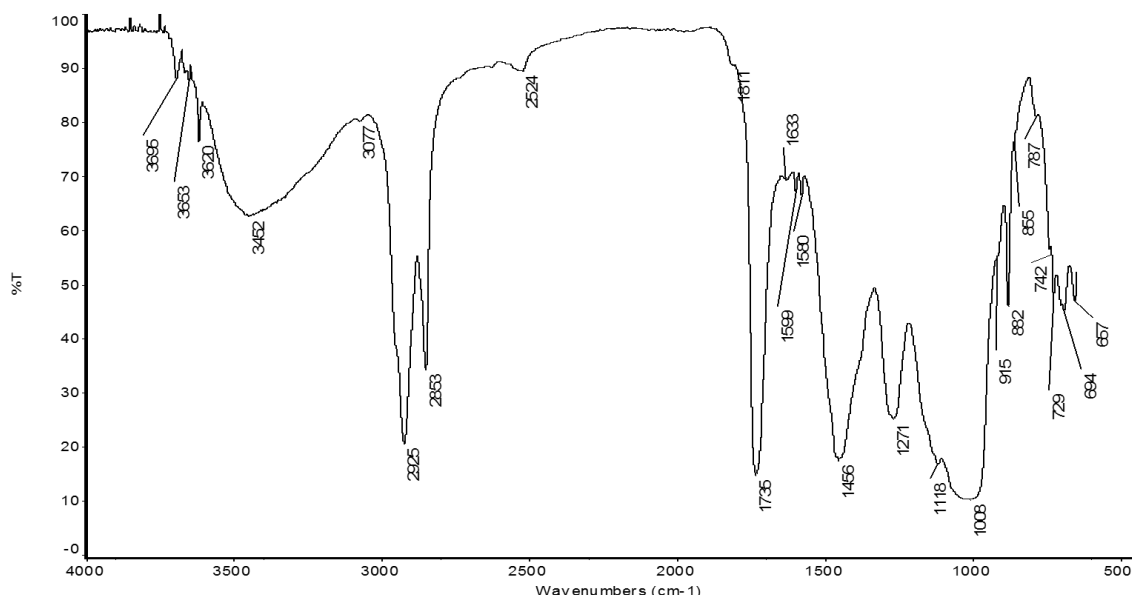


Fig. 5-7 - Espectro de IV obtido da tinta alquílica de azul ultramarino francês (WN263) antes do envelhecimento.

No espectro do FTIR- μ S, as bandas da dolomite e da resina alquílica, continuam maioritariamente presentes e resumidas na Tabela 7, porém as vibrações a 1118 cm^{-1} da elongação **Si–O–Si** longitudinal, a banda larga de 1042 cm^{-1} da elongação assimétrica **Si–O–Al** e a elongação no plano **Si–O** a 1008 cm^{-1} , cobrem as bandas desta zona atribuídas aos ésteres. Destaca-se a deformação **=C–H** (mais intensa) de benzenos 1,2 dissustituídos a 742 cm^{-1} .

As vibrações a 3695, 3663 e 3620 cm^{-1} , são atribuídas respetivamente a elongação no plano **O–H** das superfícies internas, elongação anti-fase **O–H** das superfícies internas e elongação **O–H** dos hidroxilos internos da caulinite, um tipo de material argiloso, que serve de matéria-prima e que aparenta ter ficado retida no pigmento quando a tinta foi elaborada.⁴⁰ A banda a 915 cm^{-1} , é atribuída à deformação **O–H** de grupos hidroxilos dentro da rede. A 787 cm^{-1} encontra-se uma deformação **Si–O**, a 694 cm^{-1} a deformação **Si–O–Al** e a banda a 657 cm^{-1} conjugação de deformação **Si–O** com a deformação **=C–H** dos alcenos.⁴⁰

Tabela 7 - Resumo das bandas da tinta alquílica de azul ultramarino francês WN263.

| Bandas da Fig. 5-7 (cm^{-1}) | Atribuição das bandas |
|---|--|
| 3695, 3663 e 3620 | Elongação no plano O–H + elongação anti-fase O–H das superfícies internas + elongação O–H dos hidroxilos internos |
| 3452 | Elongação O–H dos álcoois (resina + óleo) |
| 3077 | Elongação =C–H dos aromáticos, ácido polibásico |
| 2925 | Elongação assimétrica das ligações C–H dos alcanos |
| 2853 | Elongação simétrica das ligações C–H dos alcanos |
| 2524 | ν_1 (elongamento simétrico) + ν_3 da dolomite |
| 1811 | ν_1 (elongamento simétrico) + ν_4 da dolomite |
| 1735 | Elongação C=O dos ácidos gordos e do ftalato |
| 1633 | Elongação –C=C– das olefinas dos ácidos gordos |
| 1599-1580 | Elongações –C=C– dos anéis aromáticos dos ftalatos |
| 1456 | Elongação CO do grupo carbonato (ν_2) da dolomite |
| 1271 | Elongação C–O–C do éster do ftalato |
| 1118 | Elongação Si–O–Si longitudinal |
| 1042-1008 | Elongação assimétrica Si–O–Al + elongação no plano Si–O |
| 915 | Deformação O–H de grupos hidroxilos dentro da rede |
| 881 | Deformação fora do plano (ν_3) da dolomite |
| 787 | Deformação Si–O |
| 742 | Deformações =C–H fora do plano de anéis benzénicos 1,2-dissubstituídos |
| 729 | Deformação planar duplamente degenerada (ν_4) da dolomite |
| 694 | Deformação Si–O–Al |
| 657 | Deformação Si–O + deformação =C–H dos alcenos |

O espectro obtido por FTIR *in situ*, está representado na (**Fig. 3-8**). Destaca-se banda associada aos anéis benzénicos 1,2-dissubstituídos a 741 cm^{-1} .

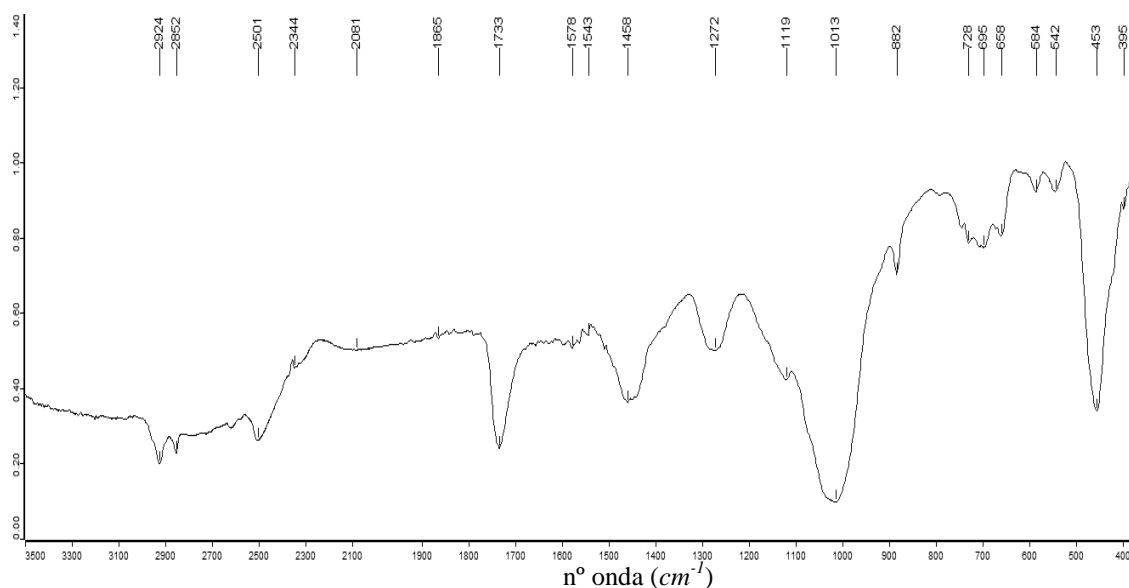


Fig. 5-8 - Espectro em transmitância obtido por FTIR *in situ* da tinta alquílica WN263.

Por último surgem mais 4 bandas na região do infravermelho longínquo, a banda a 583 cm^{-1} referente à deformação **Si-O-Si**, a banda a 542 cm^{-1} associada à deformação **Si-O-Al**, a banda a 453 cm^{-1} associada à deformação **Si-O-Si** e a banda associada mais uma vez à deformação **M-O**, associado à carga.

A tinta denominada negro de marfim (**WN331**) é obtida da combustão incompleta de ossos, sendo a única parte identificável por FTIR, a grande quantidade de fosfatos que compõem este pigmento, cuja estrutura se apresenta na Fig. 5-9. Na Fig. 5-10 encontra-se o espectro em transmitância obtido pelo FTIR- μ S.

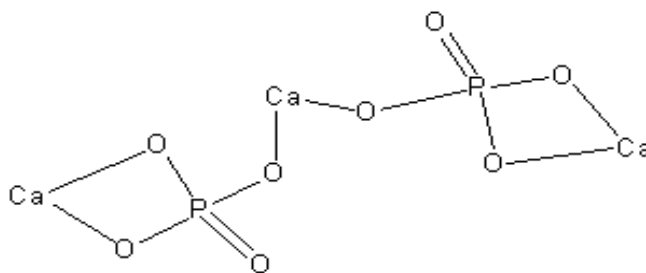


Fig. 5-9 - Representação molecular do fosfato de cálcio, composto característico da tinta WN331.

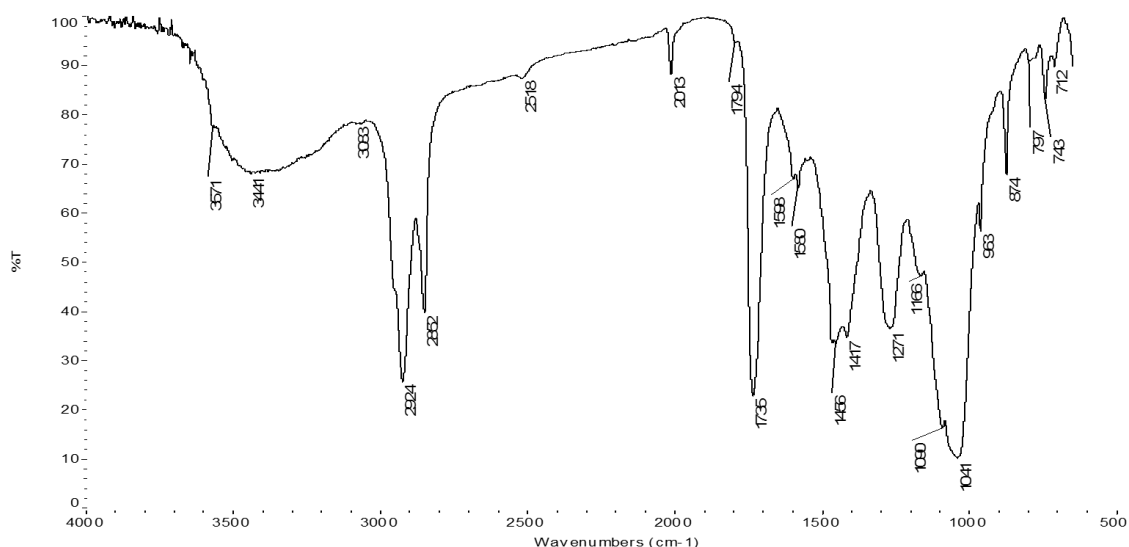


Fig. 5-10 - Espectro de IV obtido da tinta alquílica de negro de marfim (WN331) antes do envelhecimento.

No espectro FTIR- μ S da tinta **WN331**, estão presentes (resumidas na Tabela 8) as bandas relativas à resina alquílica. É apenas visível, a banda de deformação **=C-H** fora do plano de anéis benzénicos 1,2-dissubstituídos a 743 cm^{-1} .

Há uma mudança visível da carga, passando a ser simplesmente carbonato de cálcio, tal como demonstram o desvio das bandas de 729 para 712 cm^{-1} , de 881 para 875 cm^{-1} , de 1811 para 1794 cm^{-1} , de 2524 para 2518 cm^{-1} e a conversão da única banda a 1450 cm^{-1} , para o surgir da banda dos carbonatos a 1413 cm^{-1} separada da banda a 1456 cm^{-1} das deformações **C-H** simétricas (**CH₂**) dos ácidos gordos. As restantes bandas devem-se à presença do fosfato de cálcio, como a 2013 cm^{-1} associada à decomposição dos componentes do osso, característico de pigmentos pretos obtidos de ossos. A forte banda a 1041 cm^{-1} e a banda relativamente mais fraca a 1090 cm^{-1} resultam da divisão do modo de elongação anti-simétrico do grupo fosfato. A banda a 967 cm^{-1} resulta do modo de elongação simétrico do grupo fosfato.

A presença da banda a 797 cm^{-1} e que tem extensão desde 781 cm^{-1} estão associados à elongação simétrica da ligação **Si-O-Si**. Juntando a isso a intensidade da banda a 1041 cm^{-1} , talvez devida a um efeito extra derivado da elongação assimétrica da ligação **Si-O-Si**, pode indicar a presença de uma porção de um material silicatado no pigmento.

Tabela 8 - Resumo das bandas da tinta alquídica de negro de marfim WN331.

| Bandas da Fig. 5-10 (cm⁻¹) | Atribuição das bandas |
|--|--|
| 3571 | Elongação O–H sem ligação de hidrogénio de cristalitos |
| 3441 | Elongação O–H dos álcoois (resina + óleo) |
| 3083 | Elongação =C–H dos aromáticos, ácido polibásico |
| 2924 | Elongação assimétrica das ligações C–H dos alcanos |
| 2852 | Elongação simétrica das ligações C–H dos alcanos |
| 2518 | ν_1 (elongamento simétrico) + ν_3 do carbonato de cálcio |
| 2013 | Decomposição dos componentes do osso |
| 1794 | ν_1 (elongamento simétrico) + ν_4 do carbonato de cálcio |
| 1735 | Elongação C=O dos ácidos gordos e do ftalato |
| 1598-1580 | Elongações –C=C– dos anéis aromáticos dos ftalatos |
| 1456 | Deformações C–H simétricas (CH ₂) dos ácidos gordos |
| 1271 | Elongação C–O–C do éster do ftalato |
| 1166 | Elongação C–O dos ésteres do óleo |
| 1090 | Divisão do modo de elongação anti-simétrico do grupo fosfato |
| 1041 | Divisão do modo de elongação anti-simétrico do grupo fosfato + elongação assimétrica da ligação Si–O–Si |
| 963 | Modo de elongação simétrico do grupo fosfato |
| 875 | Deformação fora do plano (ν_3) do carbonato de cálcio |
| 781-797 | Elongação simétrica da ligação Si–O–Si de silicatos |
| 742 | Deformações =C–H fora do plano de anéis benzénicos 1,2-dissubstituídos |
| 712 | Deformação planar duplamente degenerada (ν_4) do carbonato de cálcio |

Na Fig. 5-11 encontra-se o espectro obtido por FTIR *in situ* para a tinta **WN331**.

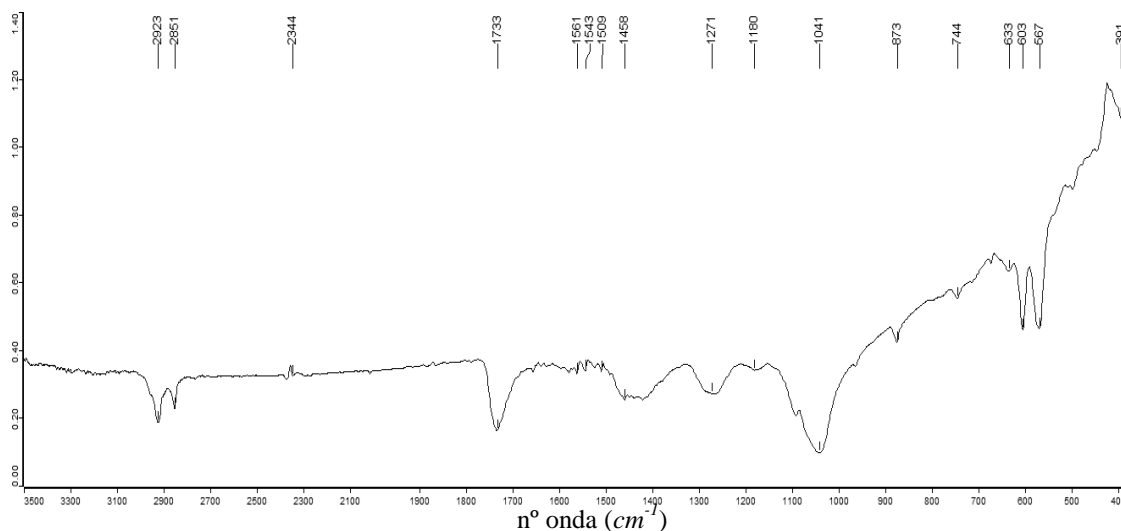


Fig. 5-11 - Espectro em transmitância obtido por FTIR *in situ* da tinta alquídica WN331.

O espectro IV do FTIR *in situ*, demonstra bandas a: 630 cm^{-1} que se deve à deformação **OH** sem ligação de hidrogénios de cristalites, a 602 cm^{-1} que se deve à deformação assimétrica **O–P–O**, a banda a 567 cm^{-1} que se deve à deformação simétrica **O–P–O**. A banda a 391 cm^{-1} denota a ligação **M–O** da carga.

A tinta Siena natural, (**WN552**), é um óxido de ferro sintético. A Fig. 5-12, apresenta o gráfico FTIR- μ S desta tinta. A maioria das bandas referente à resina estão presentes e resumidas na Tabela 9. As bandas a 730 , 882 e a 2551 cm^{-1} , confirmam a dolomite com bandas de intensidade mais fraca, permitindo o aparecimento da banda a 706 cm^{-1} que com a banda a 743 cm^{-1} da deformação **=C–H** fora do plano de anéis benzénicos 1,2-dissubstituídos, reforça a ideia da presença maioritária do ácido ftálico. Surgem ainda as bandas a 908 e 1417 cm^{-1} atribuídas à deformação **O–H**.

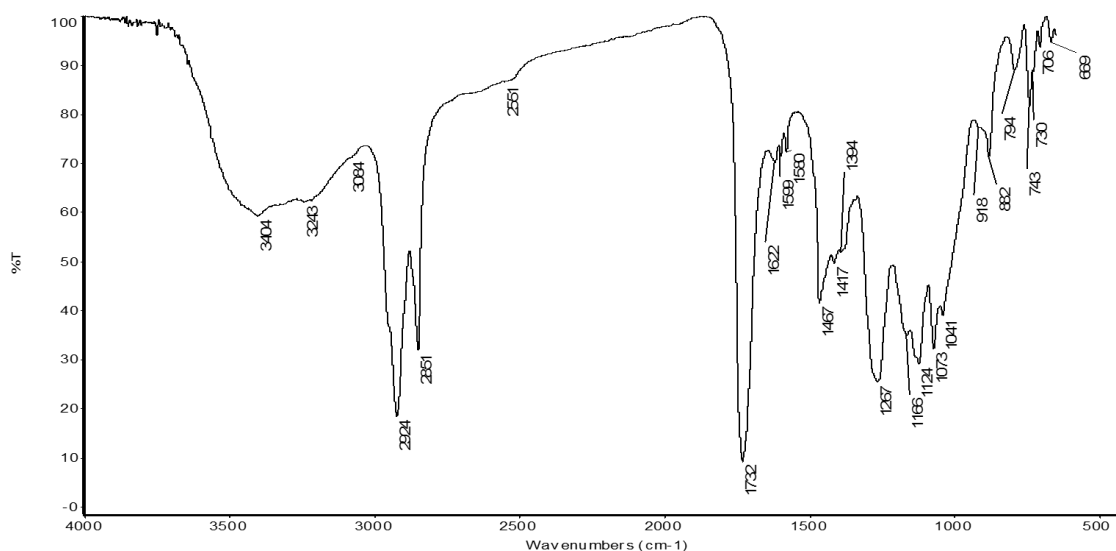


Fig. 5-12 - Espectro de IV da tinta alquílica de siena natural (WN552) antes do envelhecimento.

Tabela 9 - Resumo das bandas da tinta alquílica de siena natural WN552.

| Bandas da Fig. 5-12 (cm^{-1}) | Atribuição das bandas |
|--|--|
| 3404 | Elongação O–H dos álcoois (resina + óleo) |
| 3084 | Elongação =C–H dos aromáticos, ácido polibásico |
| 2924 | Elongação assimétrica das ligações C–H dos alcanos |
| 2851 | Elongação simétrica das ligações C–H dos alcanos |
| 2551 | ν_1 (elongamento simétrico) + ν_3 do carbonato de cálcio |
| 1732 | Elongação C=O dos ácidos gordos e do ftalato |
| 1622 | Elongação –C=C– das olefinas dos ácidos gordos |
| 1599-1580 | Elongações –C=C– dos anéis aromáticos dos ftalatos |

| | |
|------------------|--|
| 1467 | Deformações C–H simétricas (CH ₂) dos ácidos gordos |
| 1417 | Deformação O–H |
| 1267 | Elongação C–O–C do éster do ftalato |
| 1166 | Elongação C–O dos ésteres do óleo |
| 1124 | Elongação C–O das ligações O–CH ₃ do ftalato |
| 1073-1041 | Deformações dos aromáticos no plano das ligações =C–H |
| 882 | Deformação fora do plano (ν_3) da dolomite |
| 742 | Deformações =C–H fora do plano de anéis benzénicos 1,2-dissubstituídos |
| 730 | Deformação planar duplamente degenerada (ν_4) da dolomite |
| 706 | Deformação =C–H fora do plano de anéis benzénicos 1,2-dissubstituídos |

Na Fig. 5-13 encontra-se o espectro obtido por FTIR *in situ* da tinta **WN552**. Os pontos de destaque neste espectro de FTIR *in situ*, prendem-se com as vibrações a 605 e a 470 cm^{-1} que estão associadas à ligação **Fe–O** dos óxidos de ferro.

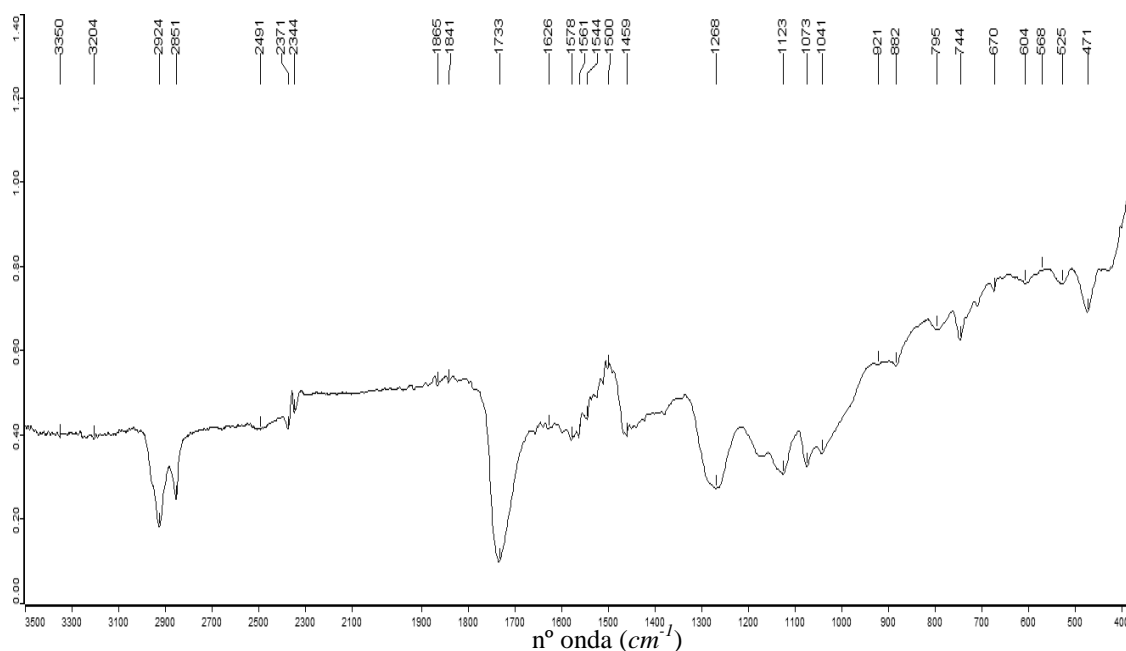


Fig. 5-13 - Espectro em transmitância obtido por FTIR *in situ* da tinta alquílica WN552.

O azul da Prússia, com código **WN538** é a próxima a ser analisada. Esta tinta de ferrocianeto férrico alcalino, tem a estrutura química apresentada na Fig. 5-14.

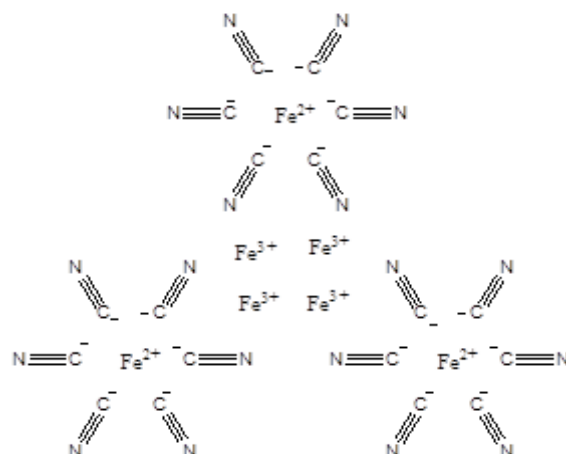


Fig. 5-14 - Estrutura química do pigmento azul da Prússia.

No espectro FTIR- μ S para a tinta **WN538** Fig. 5-15, são visíveis as bandas da dolomite e da resina alquílica, resumidas na Tabela 10. As bandas a 853 cm^{-1} e a 776 cm^{-1} , obtidas respetivamente por deformação **C-H** do hidrogénio isolado e deformação fora do plano de ligações **=C-H** dos anéis benzénico 1,3-dissubstituídos apontam a presença do ácido isoftálico, além do ftálico.

Ao pigmento são devidas as bandas a 3595 cm^{-1} de elongação **O-H** sem ligação de hidrogénio de cristalites.

As bandas a 2151 e 2080 cm^{-1} são provenientes da elongação **C \equiv N** por interação com os iões Fe^{3+} e Fe^{2+} respetivamente, sendo que a interação com o ião Fe^{2+} a 2080 cm^{-1} é nitidamente a mais forte e que gera uma banda inconfundível em qualquer espectro de qualquer amostra com azul da Prússia presente.

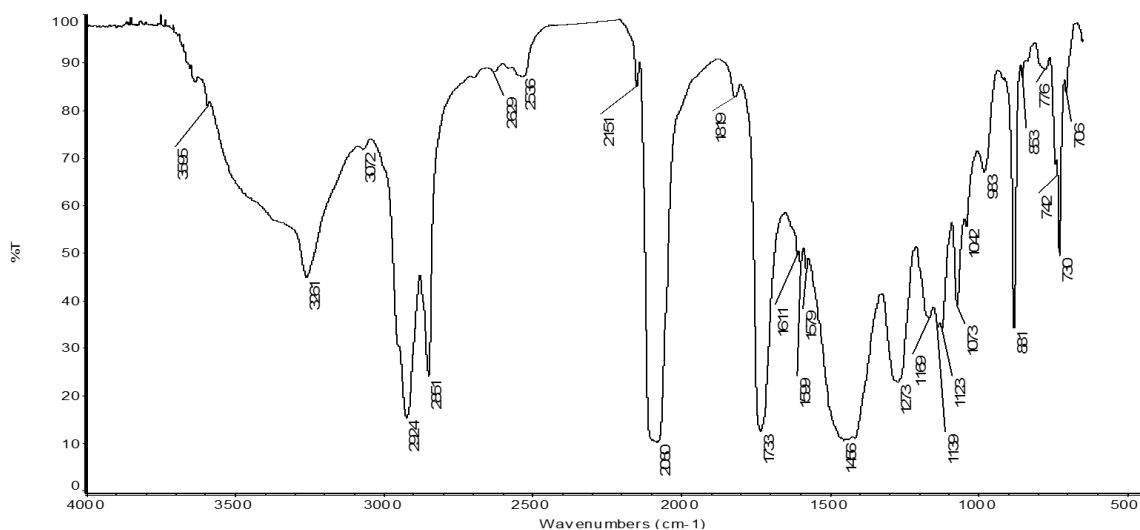


Fig. 5-15 - Espectro de IV da tinta alquílica azul da Prússia (WN538) antes do envelhecimento.

Tabela 10 - Resumo das bandas da tinta alquílica de azul da Prússia WN538.

| Bandas da Fig. 5-15 (cm^{-1}) | Atribuição das bandas |
|--|---|
| 3595 | Elongação O–H sem ligação de hidrogénio de cristalitos |
| 3072 | Elongação =C–H dos aromáticos, ácido polibásico |
| 2924 | Elongação assimétrica das ligações C–H dos alcanos |
| 2851 | Elongação simétrica das ligações C–H dos alcanos |
| 2536 | ν_1 (alongamento simétrico) + ν_3 da dolomite |
| 2151 | Elongação C \equiv N por interacção com o ião Fe^{3+} |
| 2080 | Elongação C \equiv N por interacção com o ião Fe^{2+} |
| 1819 | ν_1 (alongamento simétrico) + ν_4 da dolomite |
| 1733 | Elongação C=O dos ácidos gordos e do ftalato |
| 1611 | Elongação –C=C– das olefinas dos ácidos gordos |
| 1599-1579 | Elongações –C=C– dos anéis aromáticos dos ftalatos |
| 1456 | Elongação CO do grupo carbonato (ν_2) da dolomite |
| 1273 | Elongação C–O–C do éster do ftalato |
| 1169 | Elongação C-O dos ésteres do óleo |
| 1139 e 1123 | Elongação C–O das ligações O-CH ₃ do ftalato |
| 1073 e 1042 | Deformações no plano das ligações =C–H dos aromáticos |
| 983 | Deformação fora do plano das ligações =C–H dos aromáticos |
| 881 | Deformação fora do plano (ν_3) da dolomite |
| 776 | Deformação =C-H fora do plano de anéis benzénicos, 1,3-dissubstituídos |
| 742 | Deformações =C-H fora do plano de anéis benzénicos 1,2-dissubstituídos |
| 730 | Deformação planar duplamente degenerada (ν_4) da dolomite |
| 706 | Deformação fora do plano das ligações C-H de olefinas 1,2-dissubstituídas |

Na Fig. 5-16 apresenta-se o espectro obtido por FTIR *in situ*, da tinta **WN538**, onde se destacam as bandas do pigmento a 606 cm^{-1} das elongações **Fe-C** dos ciano complexos e a 500 cm^{-1} da deformação **Fe-C-N** também de ciano complexos. E volta a surgir a banda a 383 cm^{-1} associada à ligação **M-O** da carga.

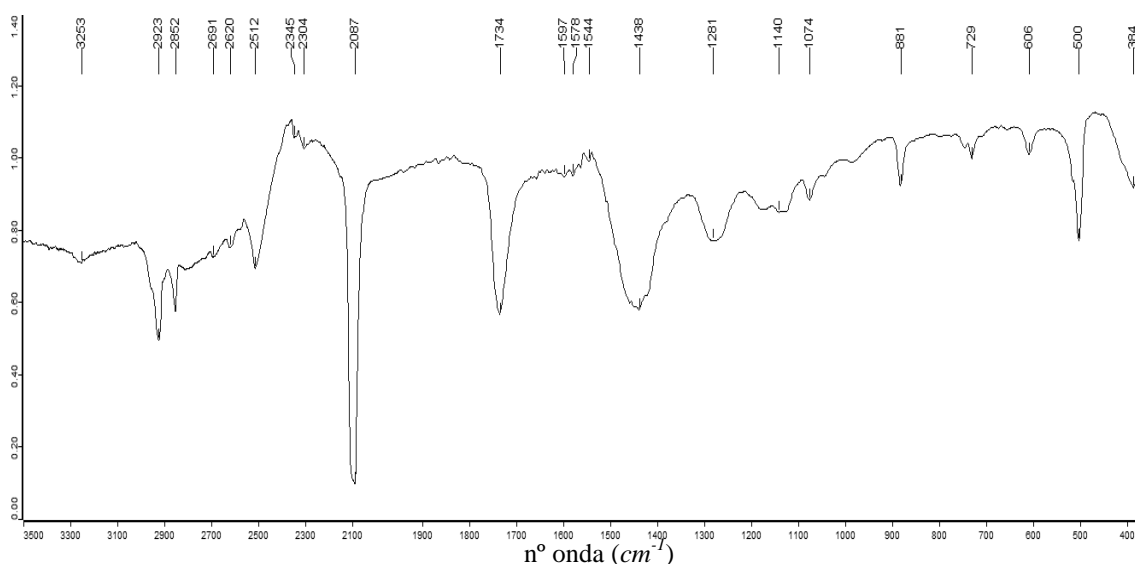


Fig. 5-16 - Espectro em transmitância obtido por FTIR *in situ* da tinta alquílica WN538.

Na tinta azul ftalo (**WN514**), o pigmento é um complexo organometálico a molécula organometálica, denominado por ftalocianina de cobre, Fig. 5-17.

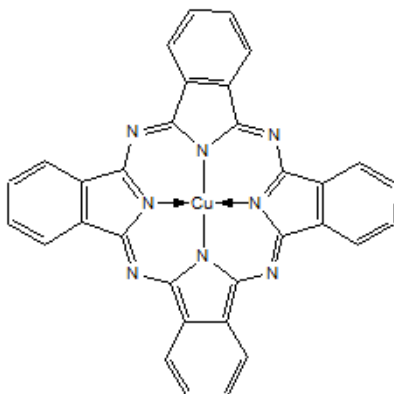


Fig. 5-17 - Estrutura do pigmento azul ftalo, ftalocianina de cobre.

No espectro obtido por FTIR- μ S da tinta **WN514** Fig. 5-18, encontram-se as bandas da resina e da dolomite, sendo isto resumido na Tabela 11. Existe todo um conjunto de bandas atribuídas às ligações existentes na estrutura da ftalocianina de cobre. A banda a 1335 cm^{-1} atribui-se à vibração de elongação $\text{C}=\text{C}-\text{N}=\text{}$ do pirrolo e o estreitamento das bandas a 1167 , 1121 , 1071 e 1090 cm^{-1} deve-se à deformação no plano **C-H** da ftalocianina de cobre, enquanto a banda aguçada a 1287 cm^{-1} se deve às vibrações de deformação **C-H** dos aromáticos da ftalocianina, a banda a 771 cm^{-1} atribui-se à deformação **C-H** fora do plano das ftalocianinas.

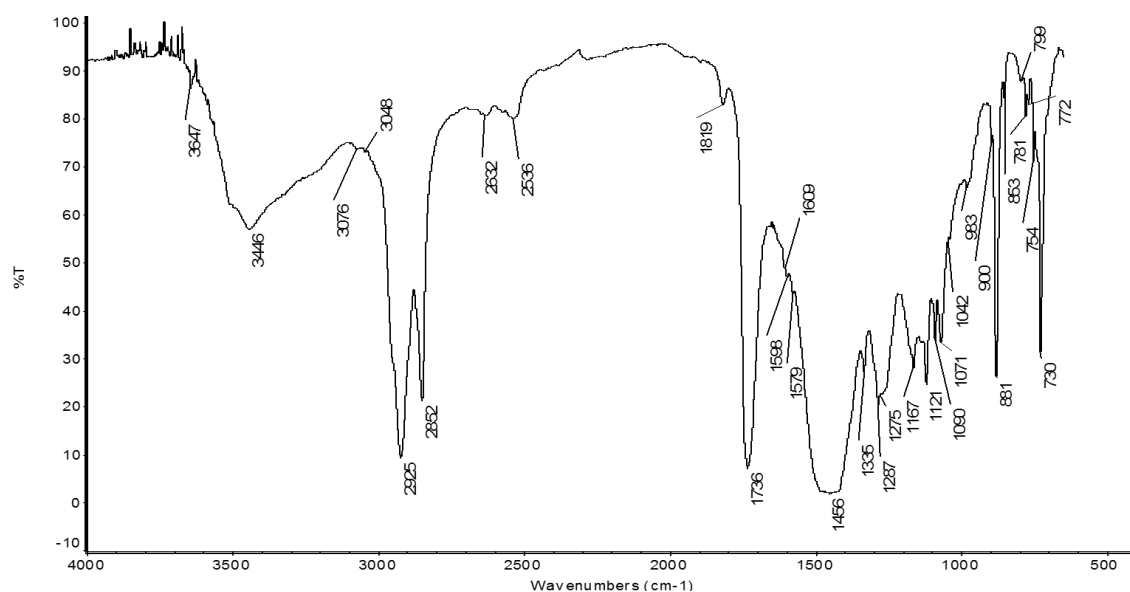


Fig. 5-18 - Espectro de IV obtido da tinta alquílica de azul ftalo (WN514) antes do envelhecimento.

As bandas a 900 cm^{-1} e a 799 cm^{-1} são devidas a deformações **C-N** e **C-H** da ftalocianina, respetivamente. A banda mais intensa a 1613 cm^{-1} atribui-se às elongações **-C=C-** dos anéis aromáticos da ftalocianina e ao estiramento **C=N** da ftalocianina, enquanto a banda a 754 cm^{-1} se deve à deformação dos anéis aromáticos da ftalocianina.⁴¹⁻⁴⁴

Tabela 11 - Resumo das bandas da tinta alquílica azul ftalo WN514.

| Bandas da Fig. 5-18 (cm^{-1}) | Atribuição das bandas |
|---|---|
| 3404 | Elongação O–H dos álcoois (resina + óleo) |
| 3076 + 3048 | Elongação =C–H dos aromáticos, ácido polibásico + ftalocianina |
| 2925 | Elongação assimétrica das ligações C–H dos alcanos |
| 2852 | Elongação simétrica das ligações C–H dos alcanos |
| 2536 | ν_1 (elongamento simétrico) + ν_3 da dolomite |
| 1819 | ν_1 (elongamento simétrico) + ν_4 da dolomite |
| 1736 | Elongação C=O dos ácidos gordos e do ftalato |
| 1609 | Elongação –C=C– das olefinas dos ácidos gordos da componente óleo + benzeno da ftalocianina(maior contribuição) |
| 1598-1579 | Elongações –C=C– dos anéis aromáticos dos ftalatos |
| 1456 | Elongação CO do grupo carbonato (ν_2) da dolomite |
| 1335 e 1287 | Vibrações –C=C–N= do grupo pirrolo e deformação C-H dos aromáticos da ftalocianina |
| 1273 | Elongação C–O–C do éster do ftalato |
| 1167 | Elongação C-O dos ésteres do óleo + deformação no plano dos C-H da ftalocianina de cobre |
| 1121 | Elongação C–O das ligações O-CH ₃ do ftalato + deformação no plano dos C-H da ftalocianina de cobre |
| 1090 | Deformação no plano dos C-H da ftalocianina de cobre |
| 1071 e 1042 | Deformações no plano das ligações =C–H dos aromáticos |
| 983 | Deformação fora do plano das ligações =C–H dos aromáticos |
| 900 | Deformações C-N da ftalocianina |
| 881 | Deformação fora do plano (ν_3) da dolomite |
| 853 | Deformação C-H dos anéis benzénico 1,3-dissubstituídos (hidrogénio isolado) |
| 799 e 771 | Deformações C-H da ftalocianina |
| 754 | Deformação dos anéis aromáticos da ftalocianina |
| 730 | Deformação planar duplamente degenerada (ν_4) da dolomite |

No espectro FTIR *in situ* da tinta **WN514**, Fig. 5-19, são visíveis as bandas de elongação –C=C– das olefinas a 1655 e 1638 cm^{-1} e de deformação =C–H dos alcenos $\approx 670\text{ }cm^{-1}$. Nota-se um ligeiro ombro a $\approx 742\text{ }cm^{-1}$ das deformações =C–H fora do plano de anéis benzénicos 1,2-dissubstituídos.

A banda a 637 cm^{-1} deve-se à vibração do macroanel da ftalocianina de cobre, assim como as bandas a 499 e 480 cm^{-1} da elongação da ligação **Cu-N** ou cobre-ftalocianina. A banda a 384 cm^{-1} indica a vibração **M-O** da carga.

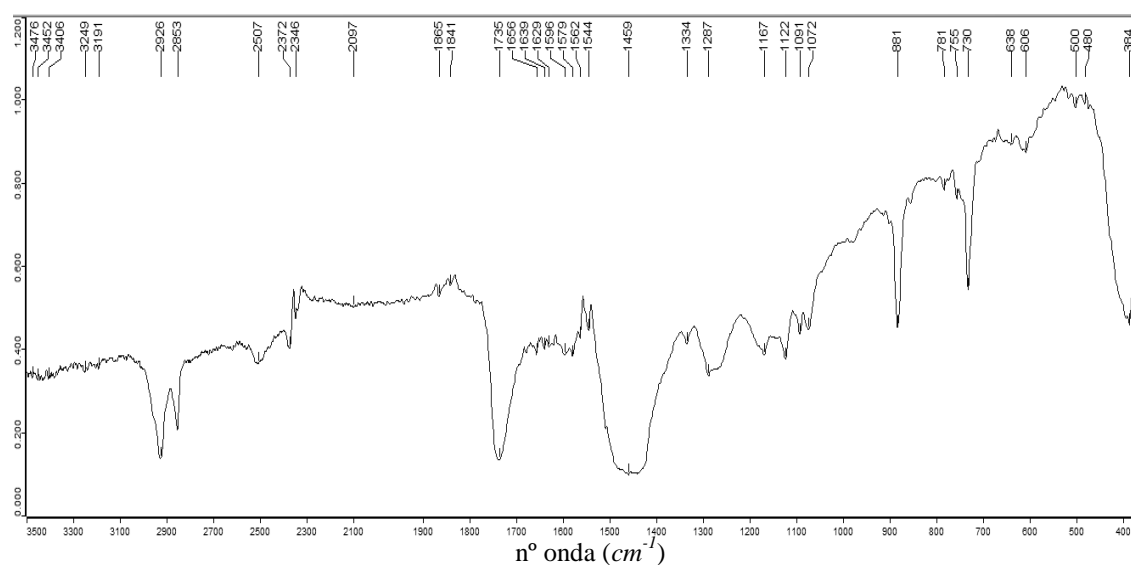


Fig. 5-19 - Espectro em transmitância obtido por FTIR *in situ* da tinta alquílica WN514.

A tinta **WN522** é muito semelhante à **WN514**, sendo a diferença, o facto de a maioria dos hidrogénios nos anéis benzénicos da ftalocianina estarem substituídos por átomos de cloro, criando uma ftalocianina clorada de cobre Fig. 5-20 ou verde ftalo.

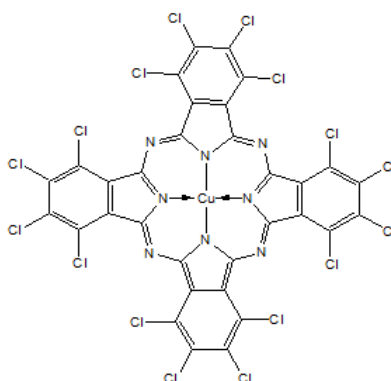


Fig. 5-20 - Representação do pigmento do verde ftalo, ftalocianina clorada de cobre.

O espectro obtido por FTIR- μ S está representado na Fig. 5-21. A primeira diferença⁴³ em relação à tinta **WN514** é o aparecimento da banda a 1393 cm^{-1} da elongação do pirrolo e dos átomos azoto exocíclicos. A banda de elongação do pirrolo desvia de 1333 para 1328 cm^{-1} . Ocorre o desvio da deformação **C-H** no plano dos aromáticos de 1287 para 1278 cm^{-1} , sobrepondo-se à banda de elongação **C-O-C** do éster ftalato. A 1041 cm^{-1} surge a vibração de elongação **C-Cl** dos aromáticos. Surge destacada a 949 cm^{-1} a banda de vibração de anéis benzénicos totalmente simétricos.

A deformação dos anéis aromáticos da ftalocianina não mascara a banda a 742 cm^{-1} das deformações $=\text{C-H}$ fora do plano de anéis benzénicos 1,2-dissubstituídos, mas a presença de uma banda de deformação fora do plano C-H desvia esta banda para os 747 cm^{-1} . A Tabela 12 resume as bandas obtidas para esta tinta.

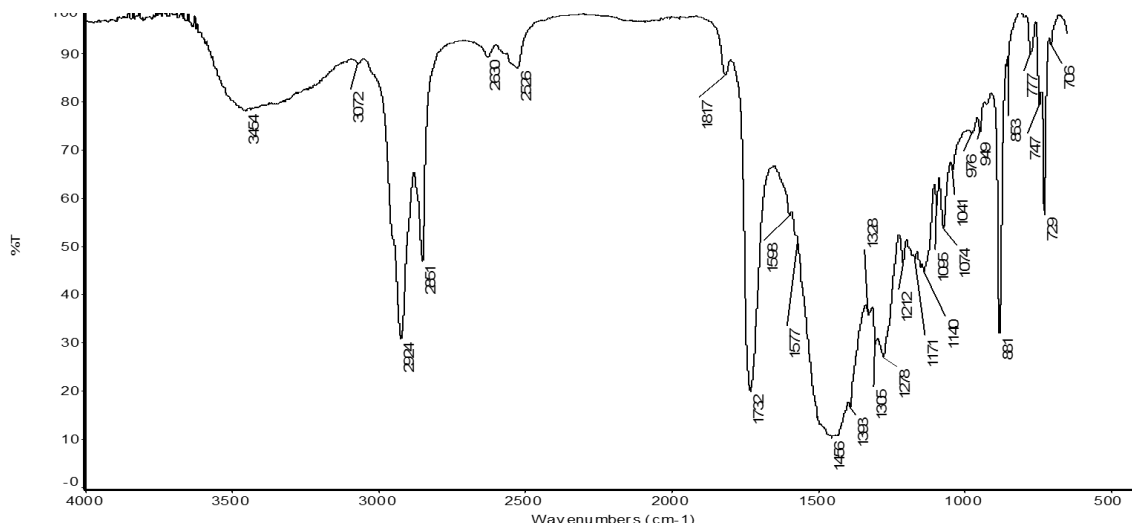


Fig. 5-21 - Espectro de IV obtido da tinta alquídica de verde ftalo (WN522) antes do envelhecimento.

Tabela 12 - Resumo das bandas da tinta alquídica de verde ftalo WN522.

| Bandas da Fig. 5-21 (cm^{-1}) | Atribuição das bandas |
|--|---|
| 3454 | Elongação O–H dos álcoois (resina + óleo) |
| 3072 | Elongação $=\text{C-H}$ dos anéis aromáticos do ácido polibásico e da ftalocianina |
| 2924 | Elongação assimétrica das ligações C–H dos alcanos |
| 2851 | Elongação simétrica das ligações C–H dos alcanos |
| 2526 | ν_1 (elongamento simétrico) + ν_3 da dolomite |
| 1817 | ν_1 (elongamento simétrico) + ν_4 da dolomite |
| 1732 | Elongação C=O dos ácidos gordos e do ftalato |
| 1598 e 1577 | Elongações $-\text{C}=\text{C}-$ dos anéis aromáticos dos ftalatos |
| 1456 | Elongação CO do grupo Carbonato (ν_2) da dolomite |
| 1393 | Elongação do pirrolo e dos átomos de azoto exocíclicos |
| 1328 e 1287 | Vibrações $-\text{C}=\text{C}-\text{N}=$ do grupo pirrolo e deformação C-H dos anéis aromáticos da ftalocianina |
| 1273 | Elongação C–O–C do éster do ftalato |

| | |
|-------------|---|
| 1171 | Elongação C-O dos ésteres do óleo + deformação no plano dos C-H da ftalocianina de cobre |
| 1141 | Elongação C-O das ligações O-CH ₃ do ftalato + deformação no plano dos C-H da ftalocianina de cobre |
| 1095 | Deformação no plano dos C-H da ftalocianina de cobre |
| 1074 e 1041 | Deformações no plano das ligações =C-H dos aromáticos |
| 976 | Deformação fora do plano das ligações =C-H dos aromáticos |
| 949 | Vibração de anéis benzénicos totalmente simétricos |
| 900 | Deformações C-N da ftalocianina |
| 881 | Deformação fora do plano (ν_3) da dolomite |
| 853 | C-H dos anéis benzénicos 1,3-dissubstituídos (hidrogénio isolado) |
| 799 e 771 | Deformações C-H da ftalocianina |
| 747 | Deformação dos anéis aromáticos da ftalocianina + deformação =C-H fora do plano de anéis benzénicos 1,2-dissubstituídos |
| 729 | Deformação planar duplamente degenerada (ν_4) da dolomite |

No espectro FTIR *in situ* (**Fig. 3-22**), é possível ver a $\approx 1650\text{ cm}^{-1}$ a banda de elongação --C=C-- das insaturações dos ácidos gordos. Destaca-se ainda a elongação **Cu-N** ou cobre-ftalocianina a 508 cm^{-1} e a banda a 384 cm^{-1} da vibração **M-O** da carga.

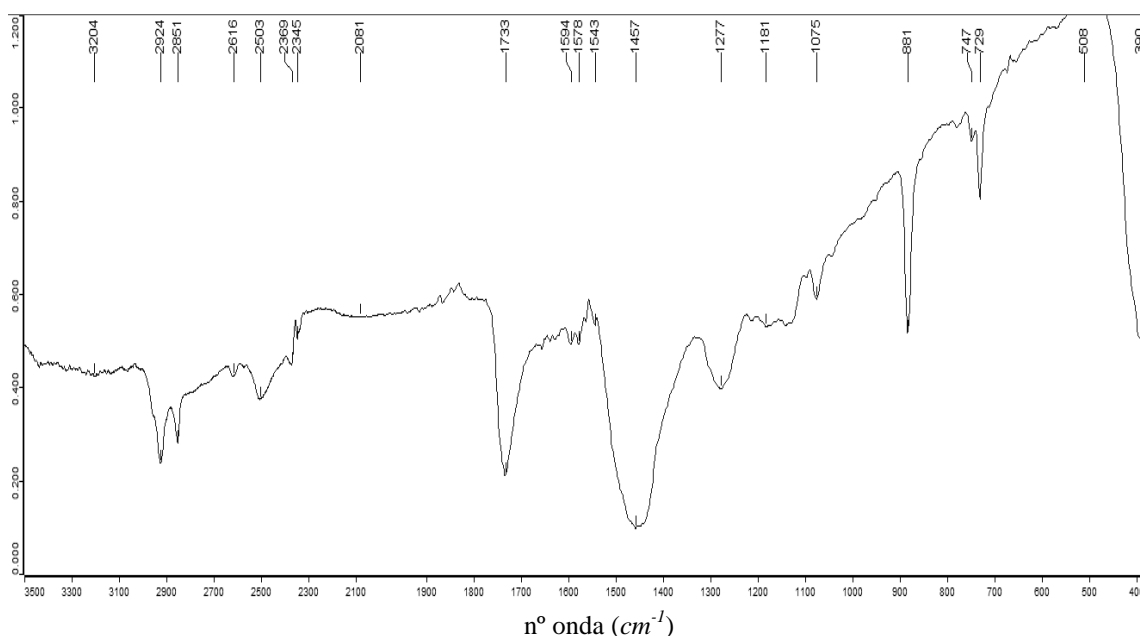


Fig. 5-22 - Espectro em transmitância obtido por FTIR *in situ* da tinta alquílica WN522.

A próxima tinta denomina-se laca escarlate ou (**WN603**), o pigmento desta tinta é avermelhado. O pigmento PR188 é ilustrado na Fig. 5-23.

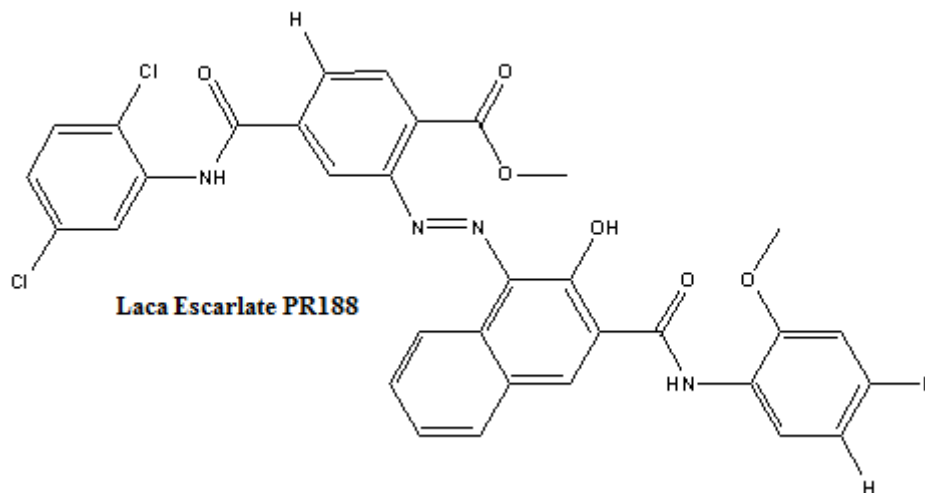


Fig. 5-23 - Estrutura do pigmento PR188⁴⁵, base da tinta laca escarlate, WN603.

Na Fig. 5-24, apresenta-se o espectro FTIR- μ S da tinta **WN603**, onde se observa a maioria das bandas atribuídas à resina e carga que se apresentam resumidas na Tabela 13. A banda a 742 cm^{-1} devida a deformação $=\text{C-H}$ fora do plano de anéis benzénicos 1,2-dissubstituídos e a banda a 706 cm^{-1} das vibrações de anel de benzenos 1,2-dissubstituídos, são visíveis. Este é um dos casos em que a presença da dolomite mascara uma das bandas do pigmento, a banda que seria devida à elongação $\text{N}=\text{N}$ que apareceria a 1419 cm^{-1} , mas que está sobreposta pela banda da dolomite a 1456 cm^{-1} .

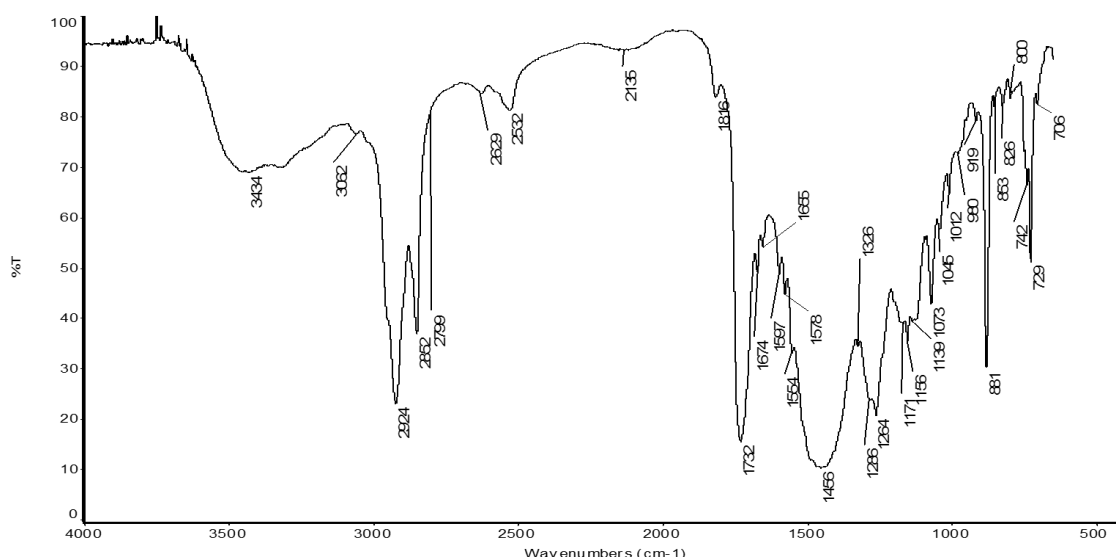


Fig. 5-24 - Espectro de IV obtido da tinta alquílica de laca escarlate (WN603) antes do envelhecimento.

Ao pigmento deve-se a banda a $\approx 3319\text{ cm}^{-1}$ de elongação **O–H** sem ligação de hidrogénio. A banda a 1285 cm^{-1} está associada à deformação **O–H** dos grupos hidroxilo do pigmento. Já a deformação **O–H** no plano do grupo hidroxilo do grupo naftol e a elongação **C–N** do pigmento, ocorrem a 1326 cm^{-1} .^{46,47} Ao pigmento devem-se as bandas a 1674 cm^{-1} , elongação **C=O** dos grupos amida (vibração conhecida como amida I), a banda a 1554 cm^{-1} , deformação **N–H** + elongação **C–N** (ou mais conhecida por amida II), a banda a 1155 cm^{-1} , associada à deformação simétrica em grupos **C–N**, a banda a 1011 cm^{-1} , vibrações **C–C–C** do naftol e elongação **C–Cl**. As bandas a 980 cm^{-1} e a 826 cm^{-1} , deformação **C–H** no plano e deformação **=C–H** respetivamente, são também atribuídas a este pigmento orgânico. Contudo todas estas bandas pouco mais permitem saber da estrutura do pigmento do que a presença do grupo naftol.

Tabela 13 - Resumo das bandas da tinta alquílica de laca escarlate WN603.

| Bandas da Fig. 5-24 (cm^{-1}) | Atribuição das bandas |
|--|--|
| 3454 e 3319 | Elongação O–H dos álcoois (resina + óleo) + elongação O–H |
| 3062 | Elongação =C–H dos aromáticos, ácido polibásico |
| 2924 | Elongação assimétrica das ligações C–H dos alcanos |
| 2852 | Elongação simétrica das ligações C–H dos alcanos |
| 2532 | ν_1 (elongamento simétrico) + ν_3 da dolomite |
| 1816 | ν_1 (elongamento simétrico) + ν_4 da dolomite |
| 1732 | Elongação C=O dos ácidos gordos e do ftalato |
| 1674 | Elongação C=O das amidas (amida I) |
| 1655 | Elongação –C=C– das olefinas dos ácidos gordos |
| 1598-1577 | Elongações –C=C– dos anéis aromáticos dos ftalatos |
| 1554 | Deformação N–H e elongação C–N (Amida II) |
| 1456 | Elongação CO do grupo Carbonato (ν_2) da dolomite |
| 1326 | Deformação O–H no plano do naftol + elongação C–N |
| 1273 | Elongação C–O–C do éster do ftalato |
| 1171 | Elongação C–O dos ésteres do óleo |
| 1155 | Deformação simétrica C–N |
| 1139 | Elongação C–O das ligações O–CH ₃ do ftalato |
| 1074 e 1041 | Deformações no plano das ligações =C–H dos aromáticos |
| 980 | Deformação fora do plano das ligações =C–H dos aromáticos da resina e pigmento |
| 881 | Deformação fora do plano (ν_3) da dolomite |
| 853 | Deformação C–H dos anéis benzénicos 1,3-dissubstituídos (hidrogénio isolado) |
| 741 | Deformação =C–H fora do plano de anéis benzénicos 1,2-dissubstituídos |
| 729 | Deformação planar duplamente degenerada (ν_4) da dolomite |
| 706 | Deformações fora do plano dos anéis benzénicos 1,2-dissubstituídos |

Na Fig. 5-25, encontra-se o espectro obtido, por FTIR *in situ*, da tinta **WN603** e que fornece aproximadamente a mesma informação a nível de bandas FTIR. No espectro surgem ainda as bandas a 653 e 608 cm^{-1} atribuídas às deformações **O–H** e **C–OH**, respetivamente e a banda a 385 cm^{-1} devida à vibração **M–O** da carga.

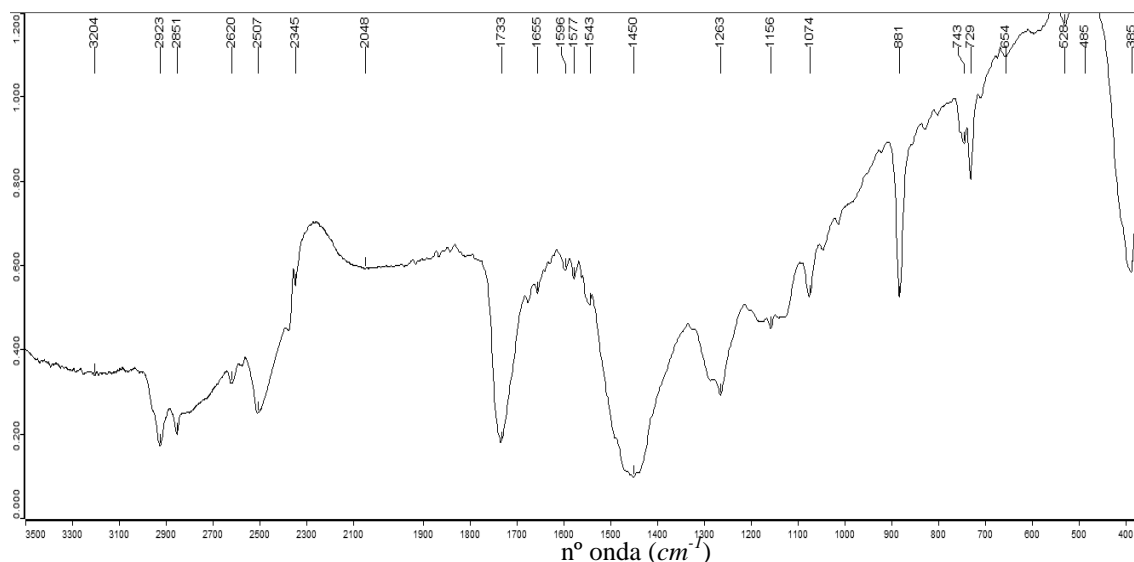


Fig. 5-25 - Espectro em transmitância obtido por FTIR *in situ* da tinta alquílica WN603.

A tinta denomina amarelo Winsor (**WN730**) é uma tinta baseada num pigmento de base arileto, neste caso denominada de arilamida amarela. A estrutura complexa do pigmento PY74 é representada na Fig. 5-26.

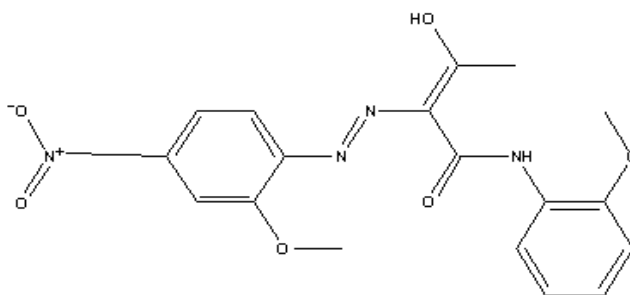


Fig. 5-26 - Estrutura do pigmento arilamida PY74 da tinta WN730.

Na Fig. 5-27, encontra-se o espectro obtido por FTIR- μ S e na Tabela 14 apresentam-se as bandas desta tinta. Em relação à carga, todas as bandas continuam presentes. Relativamente à resina, encontram-se presentes as bandas dos ftalatos, dos ésteres e dos alcanos do óleo. As bandas a 740 e a $\approx 700 \text{ cm}^{-1}$ permitem ter uma ideia da predominância do ácido dibásico orto-substituído.

Em relação ao pigmento, surge a absorção 1674 cm^{-1} da elongação **C=O** do grupo amida (amida I). Já a banda a 1593 cm^{-1} surge da elongação **C–N** dos ariletos adicionada à banda de elongação **C=C** dos aromáticos, a banda 1552 cm^{-1} surge da elongação **C–N** e deformação **C–H** das amidas (amida II).

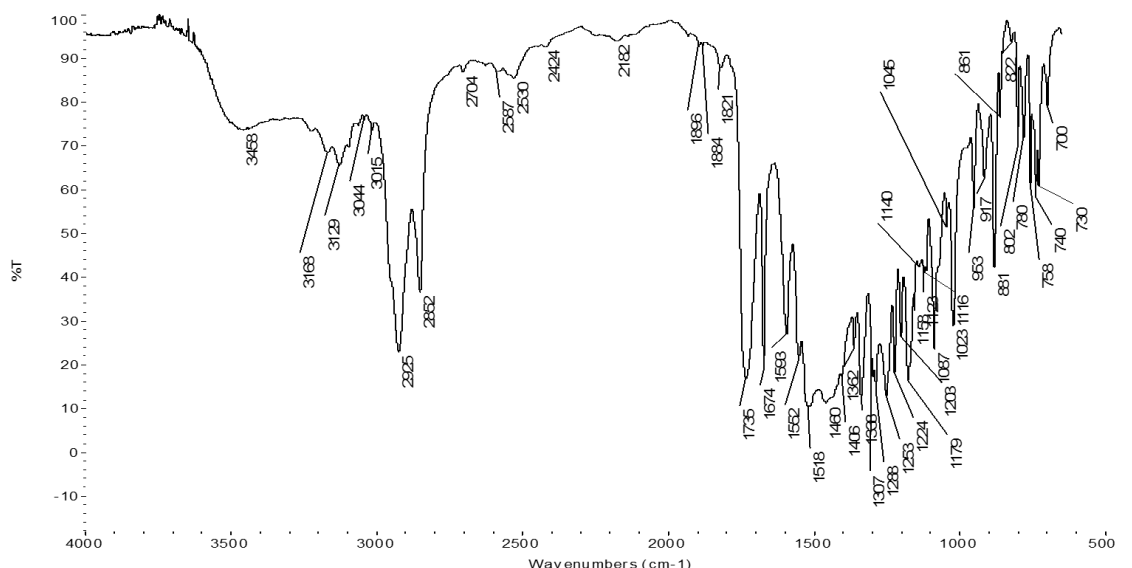


Fig. 5-27 - Espectro de IV obtido da tinta alquílica de Amarelo Winsor (WN730) antes do envelhecimento.

A banda a 1518 cm^{-1} deve-se à elongação assimétrica do grupo nitro em aromáticos, a absorção a 1406 cm^{-1} pode atribuir-se à elongação **N=N** dos grupos azo, a 1338 cm^{-1} atribui-se à deformação **N–H** no grupo amida mais à elongação simétrica do grupo nitro aromático, a banda a 1203 cm^{-1} atribui-se à elongação **C–O–C** dos grupos éter. A banda a 861 cm^{-1} é atribuída à deformação **C–H** de estruturas benzénicas trissubstituídas (devido ao átomo de hidrogénio isolado).^{38,47}

Tabela 14 - Resumo das bandas da tinta alquídica de amarelo Winsor WN730.

| Bandas da Fig. 5-27 (cm^{-1}) | Atribuição das bandas |
|---|--|
| 3454 e 3319 | Elongação O–H dos álcoois (resina + óleo) |
| 3044 | Elongação =C–H dos aromáticos, ácido polibásico |
| 2925 | Elongação assimétrica das ligações C–H dos alcanos |
| 2850 | Elongação simétrica das ligações C–H dos alcanos |
| 2532 | ν_1 (elongamento simétrico) + ν_3 da dolomite |
| 1821 | ν_1 (elongamento simétrico) + ν_4 da dolomite |
| 1735 | Elongação C=O dos ácidos gordos e do ftalato |
| 1674 | Elongação C=O das amidas (amida I) |
| 1598-1577 | Elongação C–N do pigmento+ C=C– dos anéis aromáticos |
| 1552 | Deformação N–H e elongação C–N (amida II) |
| 1518 | Elongação Assimétrica o grupo nitro (NO ₂) dos aromáticos |
| 1460 | Elongação CO do grupo Carbonato (ν_2) da dolomite |
| 1338 | Elongação C–N + elongação simétrica de grupos nitro (NO ₂) aromáticos + deformação N–H no grupo amida |
| 1253 | Elongação C–O–C do éster do ftalato |
| 1203 | Elongação C–O–C dos grupos éter do pigmento |
| 1179 | Elongação C–O dos ésteres do óleo |
| 1149 | Elongação C–O das ligações O–CH ₃ do ftalato |
| 1087 e 1041 | Deformações no plano das ligações =C–H dos aromáticos |
| 881 | Deformação fora do plano (ν_3) da dolomite |
| 861 | Deformação C-H de anéis benzénicos trissubstituídos (hidrogénio isolado) |
| 740 | Deformação =C-H fora do plano de anéis benzénicos 1,2- dissubstituídos |
| 730 | Deformação planar duplamente degenerada (ν_4) da dolomite |
| 700 | Deformações fora do plano dos anéis benzénicos 1,2- dissubstituídos |

Na Fig. 5-28, apresenta-se o espectro FTIR *in situ*, da tinta **WN730**, que revela as bandas de deformação **O-H** do pigmento a 603 e 623 cm^{-1} , assim como a vibração da ligação **M-O** da carga a 383 cm^{-1} .

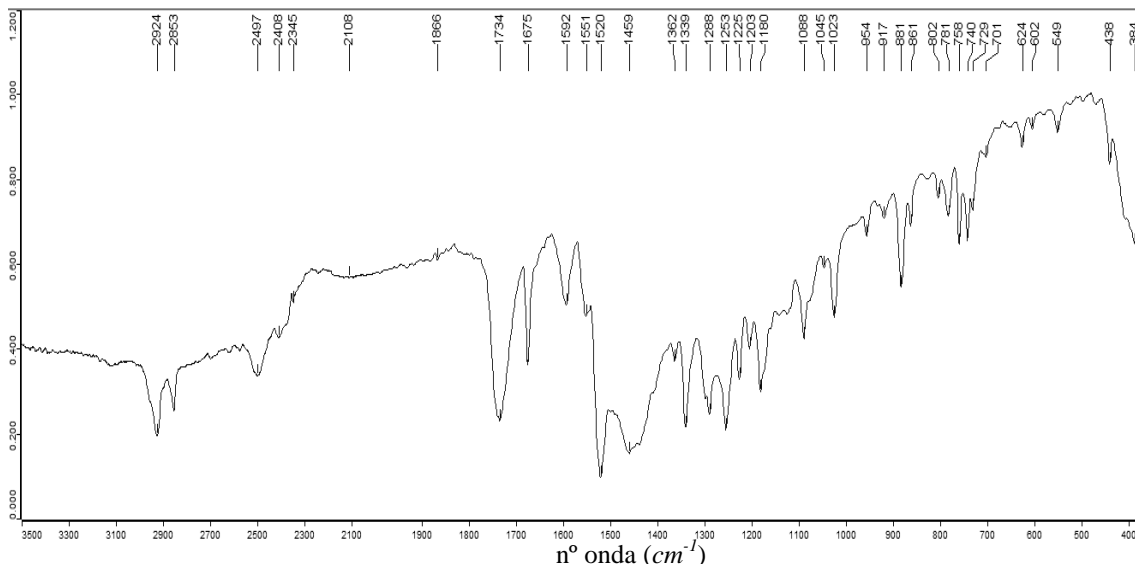


Fig. 5-28 - Espectro no modo de transmissão obtido por FTIR *in situ* da tinta alquídica WN730.

A tinta seguinte analisada é a mais complexa de todas, sendo a única tinta composta por vários pigmentos. A tinta é a tom de vermelhão com código (**WN680**). Os pigmentos envolvidos são o branco de zinco (PW6) e dois pigmentos orgânicos, um vermelho de origem naftol AS (PR170) e outro laranja de origem benzimidazolona (PO36), representados na Fig. 5-29.

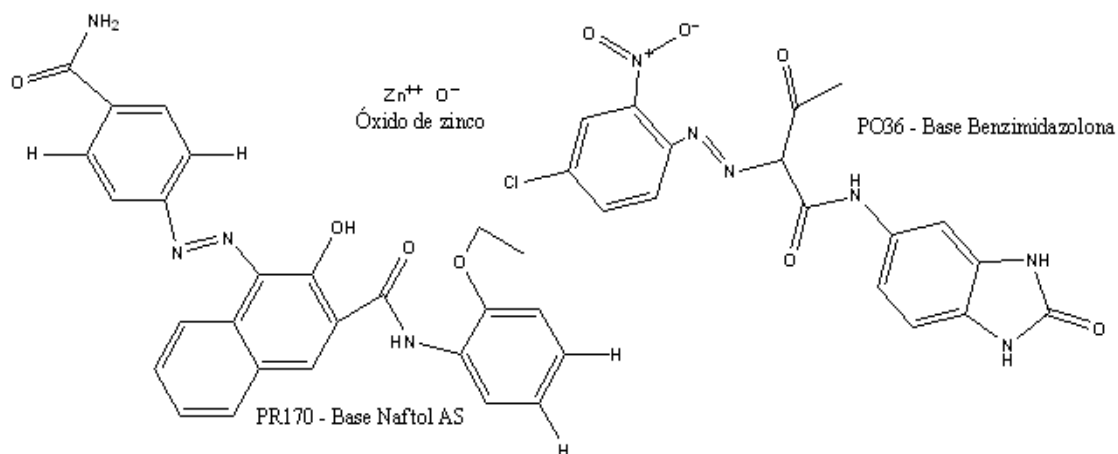


Fig. 5-29 - Estrutura dos pigmentos presentes na tinta tom vermelhão WN680.

Na Fig. 5-30, apresenta-se o espectro FTIR- μ S da tinta **WN680**, no qual se observam as bandas da carga e da resina, resumidas na Tabela 15. O pequeno ombro a 742 cm^{-1} indica a deformação **C-H** de benzenos orto-substituídos, semi-mascarada pela banda da carga a 729 cm^{-1} .

A banda a 1701 cm^{-1} refere-se à elongação **C=O** do carbonilo do grupo cetona do pigmento PO36, as bandas a 1659 e a 1564 cm^{-1} devem-se às vibrações das amidas (amida I e II) dos dois pigmentos orgânicos, a 1339 cm^{-1} existe a elongação simétrica do grupo nitro dos aromáticos, a 1016 cm^{-1} ocorre a e a elongação **C-Cl** do pigmento PO36. A deformação no plano do grupo hidroxilo do naftol e a elongação **C-C-C** do grupo naftol a 1339 e a 1016 cm^{-1} respetivamente e a banda a 1192 cm^{-1} da vibração **C-O-C** dos éteres são atribuídas ao pigmento PR170.

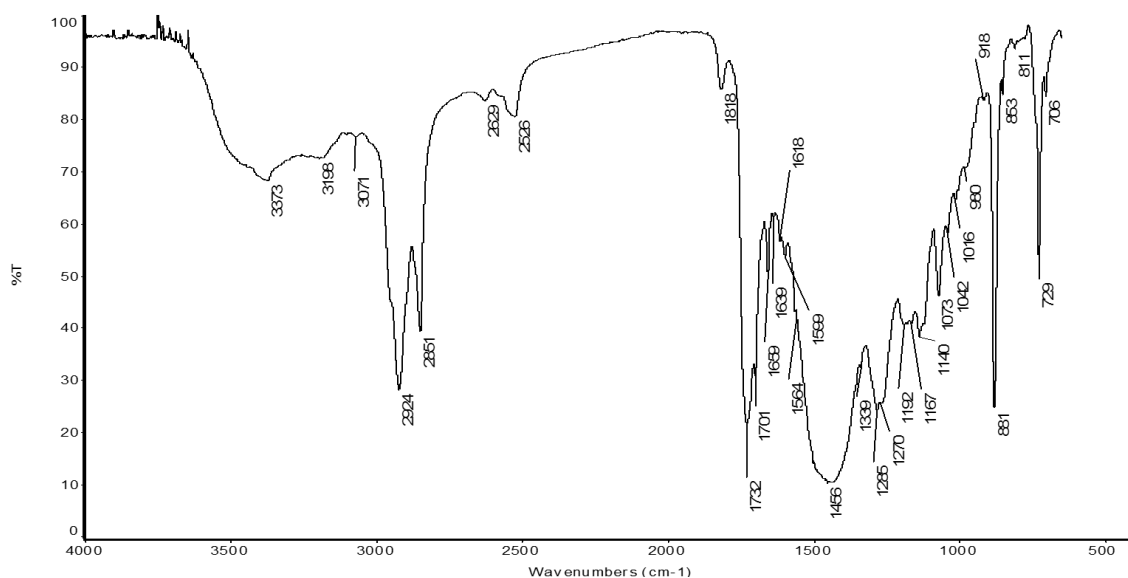


Fig. 5-30 - Espectro de IV obtido da tinta alquídica de tom vermelhão (WN680) antes do envelhecimento.

Tabela 15 - Resumo das bandas da tinta alquídica de tom vermelhão WN680.

| Bandas da Fig. 5-30 (cm^{-1}) | Atribuição das bandas |
|--|--|
| 3071 | Elongação =C-H dos aromáticos do ácido polibásico |
| 2924 + 2851 | Elongação assimétrica e simétrica das ligações C-H dos alcanos |
| 2526 | ν_1 (elongamento simétrico) + ν_3 da dolomite |
| 1818 | ν_1 (elongamento simétrico) + ν_4 da dolomite |
| 1732 | Elongação C=O dos ácidos gordos e do ftalato |
| 1701 | Elongação C=O do carbonilo do grupo cetona do pigmento PO36 |
| 1674 | Elongação C=O das amidas (amida I) pigmentos PO36 e PR170 |
| 1639 | Elongação -C=C- das olefinas dos ácidos gordos |
| 1598-1577 | Elongação C-N do pigmento+ C=C- dos anéis aromáticos |
| 1564 | Deformação N-H e elongação C-N (amida II) pigmentos PO36 e PR170 |

| | |
|--------------------|---|
| 1460 | Elongação CO do grupo Carbonato (ν_2) da dolomite |
| 1339 | Elongação C–N + elongação simétrica de grupos nitro (NO_2) aromáticos PO36 + deformação no plano do hidroxilo do naftol do pigmento PR170 |
| 1270 | Elongação C–O–C do éster do ftalato |
| 1192 | Elongação C–O–C dos grupos éter do pigmento PR170 |
| 1167 | Elongação C–O dos ésteres do óleo |
| 1149 | Elongação C–O das ligações O–CH ₃ do ftalato |
| 1073 e 1042 | Deformações no plano das ligações =C–H dos aromáticos |
| 1016 | Elongação C–Cl PO36+ elongação C–C–C do grupo naftol PR170 |
| 881 | Deformação fora do plano (ν_3) da dolomite |
| 729 | Deformação planar duplamente degenerada (ν_4) da dolomite |
| 706 | Deformações fora do plano dos anéis benzénicos 1,2-dissubstituídos |

Na Fig. 5-31, vemos o espectro FTIR *in situ* da tinta **WN680**. Do espectro obtido por FTIR *in situ*, confirma-se a elongação **C=C** das olefinas dos ácidos gordos além da banda a 390 cm^{-1} da ligação **M–O** da carga.

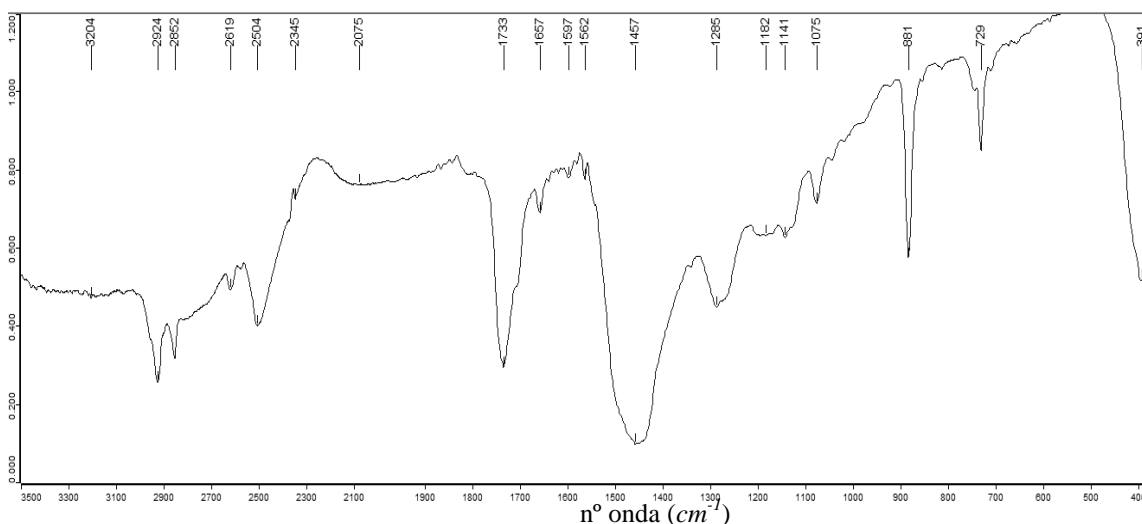


Fig. 5-31 - Espectro em transmitância obtido por FTIR *in situ* da tinta alquílica WN680.

5.2 Análise dos filmes alquídicos «Griffin Fast Drying Oil Colour» antes do envelhecimento por THM-GC-MS

Com as duas técnicas FTIR, foi possível ter uma ideia grupos funcionais presentes em alguns pigmentos e da identidade da carga. Porém a estrutura da resina alquídica ainda se encontra indefinida tendo-se apenas alguma ideia de qual seja o ácido dibásico maioritário, porém nada se sabe sobre o álcool polihídrico. Com a técnica THM-GC-MS pretende-se desfazer as dúvidas sobre a estrutura da resina.

Dos 3 ensaios realizados selecionou-se o pirograma mais representativo. Na Fig. 5-32, encontra-se o pirograma da tinta **WN644** e selecionados os espectros de massa e respetivas estruturas químicas dos picos mais importantes do pirograma, na Tabela 16, encontra-se a atribuição de tempo de retenção e massa dos picos mais relevantes do pirograma. Os espectros de massa foram comparados com a base de dados da Wiley e NIST, para a identificação dos picos.

A análise do pirograma e espectros de massa da tinta **WN644**, revela que o composto com maior abundância no pirograma é o dimetilortoftalato, eluindo da coluna a 13,825 *min* e com m/z 194, tendo também em conta a presença de um pico com menor abundância do dimetilmetaftalato a eluir a 14,495 *min* e com m/z 194 é possível concluir, junto com os dados já obtidos do FTIR, que o ácido dibásico maioritário da resina alquídica tem como base o monómero anidrido ftálico, com uma pequena quantidade de ácido isoftálico²¹.

Em relação ao álcool polihídrico, a eluir a 10,115 *min* e com m/z de 178 predomina o pentaeritritol, ou neste caso o seu éster metílico. Porém, como é visível a resina apresenta ainda o éster metílico de outro álcool polihídrico. Já o éter trimetílico do glicerol é um produto de pirólise dos triglicéridos do óleo. Além do glicerol foram detetados alguns dos principais componentes dos ácidos gordos, especialmente os ésteres metílicos do ácido palmítico, do oleico (predominando na tinta **WN644** o isómero 12-octadecenóico) e do esteárico.

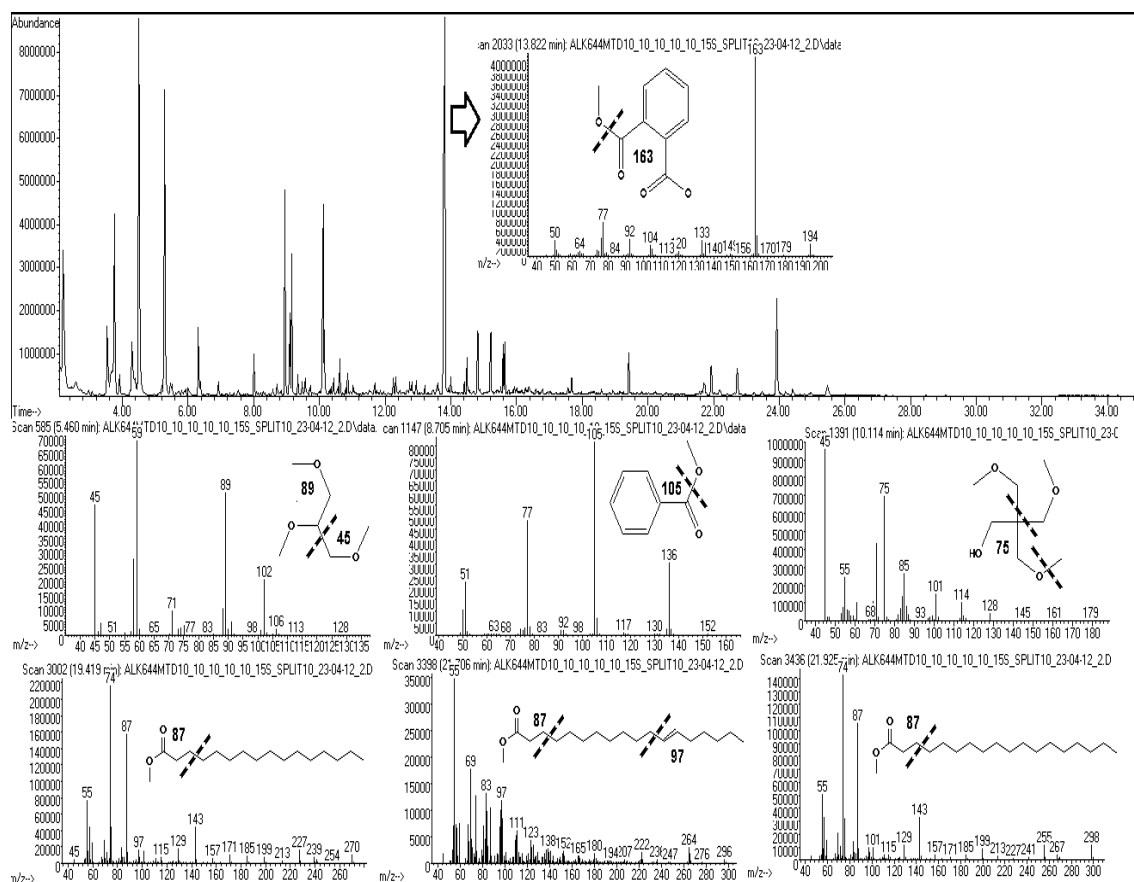


Fig. 5-32 – Pirograma da tinta WN644, com os espectros de massa e estruturas químicas relevantes.

Tabela 16 - Identificação dos compostos obtidos por THM-GC-MS da tinta WN644 e respetivos tempos de retenção e massa molecular.

| Tempo de retenção (min) | Identificação dos compostos | Massa Molecular (g.mol^{-1}) |
|-------------------------|---|---|
| 3,541 | Metil metóxiacetato | 104,0 |
| 4,508 | N,N-dimetil-3-metoxipropilamina | 117,0 |
| 5,461 | Trimetiléter do glicerol | 134,0 |
| 6,925 | Trietilenoglicol éter metílico | 164,0 |
| 7,527 | Éster metílico do ácido heptanóico | 144,0 |
| 8,712 | Éster metílico do ácido benzoico | 136,0 |
| 9,162 | Tetraortometilpentaeritritol | 192,0 |
| 10,115 | Pentaeritritol éter trimetílico | 178,0 |
| 13,597 | Éster dimetílico do ácido octanodióico | 202,0 |
| 13,825 | Dimetilortoftalato | 194,0 |
| 14,495 | Dimetilsoftalato ou dimetilmetaftalato | 194,0 |
| 14,826 | Éster dimetílico do ácido azelaico | 216,0 |
| 19,423 | Éster metílico do ácido palmítico | 270,0 |
| 21,561 | Éster metílico do ácido 9-octadecenoico (oleico) | 296,0 |
| 21,642 | Éster metílico do ácido 10-octadecenoico (oleico) | 296,0 |
| 21,709 | Éster metílico do ácido 12-octadecenoico (oleico) | 296,0 |
| 21,927 | Éster metílico do ácido esteárico | 298,0 |
| 23,912 | Éster metílico do ácido 12-metóxiesteárico | 328,0 |

É detetável também a presença de ácido azelaico, um ácido dicarboxílico que é produto proveniente da degradação oxidativa dos ácidos gordos insaturados, obtido durante a autooxidação da cadeia acíclica polinsaturada dos óleos secativos⁴⁸. O valor médio da razão P/S para esta tinta situa-se a $1,1 \pm 0,25$. No entanto, apesar de estar dentro da gama, não é possível atribuir esta razão P/S ao óleo de linhaça, devido à existência de um pico relativamente intenso a eluir a 23,912 min. A análise do seu espectro de massa, identifica-o como o éster metílico do ácido 12-metóxiesteárico (proveniente da metilação do ácido 12-hidroxiesteárico), sendo o ião com m/z 243 devido à saída do grupo C_6H_{13} (hexilo) ligado ao carbono onde se encontra ligado o grupo metóxilo, já o pico a 129 m/z se deve ao ião 1-metoxiheptano, que se obtém da fragmentação entre o carbono 11 e o carbono 12 (que contém o grupo metóxilo).

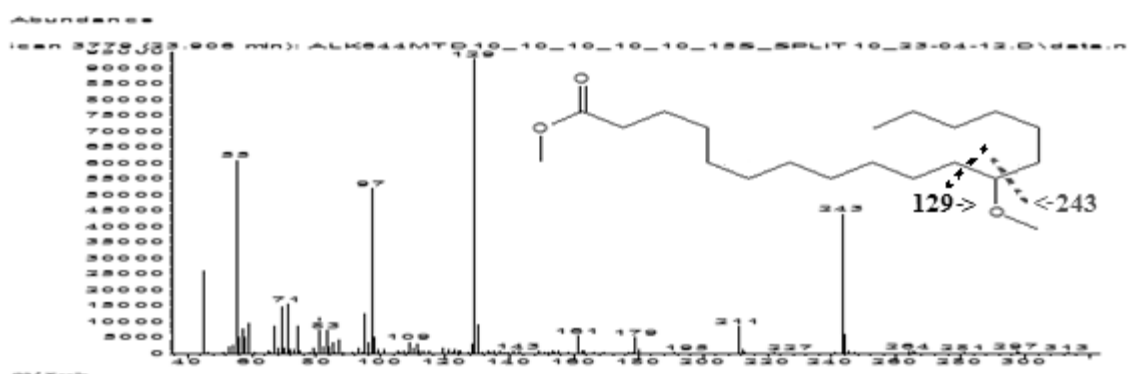


Fig. 5-33 - Espectro de massa do pico do ião que elui a 23,912 min.

Este composto, ácido 12-hidroxiesteárico, é obtido da hidrogenação da dupla ligação do ácido 12-hidroxi-9-cis-octadecenóico (ácido ricinoleico) e sua posterior metilação na presença do **TMAH**. O ácido ricinoleico e o éster metílico do ácido 12-metóxiestearico são os ácidos gordos maioritários do óleo de rícino e do óleo de rícino hidrogenado respetivamente.

O óleo de rícino hidrogenado é aplicado para alteração da reologia da resina. A sua presença permite uma melhor suspensão dos pigmentos, melhora a facilidade para espalhar a tinta com um pincel, nivela a superfície, melhora a consistência da tinta dentro da embalagem, entre outras.

Se o óleo de rícino hidrogenado melhora as propriedades reológicas da tinta, por outro lado, o facto de ser utilizado maioritariamente como aditivo, pode levar a que estejam presentes dois óleos (o da resina e o óleo de rícino hidrogenado) com razões P/S distintas, levando a que a razão P/S do global da tinta, seja distinta da razão P/S do óleo da resina alquílica modificada por óleo, em especial porque a proporção de ácido esteárico⁴⁷ no óleo de rícino é muito próxima à do palmítico, podendo devido à maior tendência para sublimar do ácido palmítico, ter mais ácido esteárico quando a tinta seca.

São também distinguíveis alguns compostos provenientes da metilação da resina, como é o caso da e da N,N-dimetil-3-metoxipropilamina.

Além destes componentes, foi possível identificar alguns agentes que fazem parte do processo de obtenção ou de estabilização da resina alquílica. O ácido metoxiacético é usado como solvente de produção da tinta. O ácido benzóico pode provir tanto da descarboxilação do ácido ftálico²¹, como da sua utilização como agente de controlo da polimerização, sendo utilizado para terminar as cadeias poliméricas.

Por último, o éter metílico do trietilen glicol é utilizado para regular a viscosidade da tinta, permitindo que ofereça menos resistência ao ser aplicada ou moldada por um pincel.

A tinta seguinte em análise por THM-GC-MS é, seguindo a ordem das análises por FTIR, a tinta **WN137**, azul cerúleo. Na Fig. 5-34, podemos ver o pirograma da tinta **WN137**, além dos espectros de massa de alguns picos de destaque do pirograma. Na Tabela 17, encontra-se a atribuição de tempo de retenção e a massa dos picos considerados mais relevantes do pirograma.

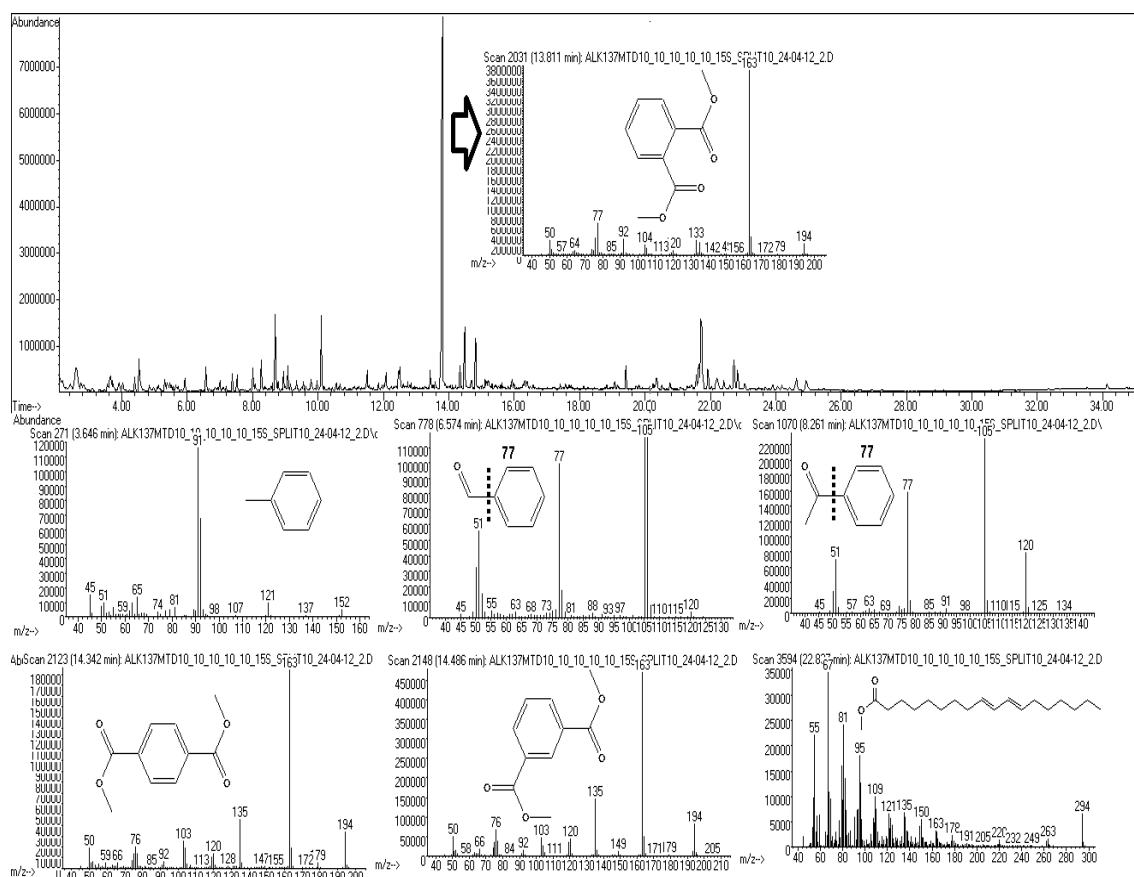


Fig. 5-34 - Pirograma da tinta WN137, com os espectros de massa e estruturas químicas atribuídas aos picos mais relevantes.

Tabela 17 - Identificação dos compostos obtidos por THM-GC-MS da tinta WN137 e respetivos tempos de retenção e massa molecular.

| Tempo de retenção (min) | Identificação dos compostos | Massa Molecular (g.mol⁻¹) |
|--------------------------------|--|---|
| 4,525 | N,N-dimetil-3-metoxipropilamina | 117,0 |
| 5,119 | 1,3 diéter metílico do glicerol | 120,0 |
| 5,517 | Nonano | 128,0 |
| 5,563 | Heptanal | 114,0 |
| 5,928 | Éster metílico do ácido hexanóico | 130,0 |
| 8,697 | Ácido benzóico | 136,0 |
| 9,162 | Tetraortometilpentaeritritol | 192,0 |
| 9,976 | Éster metílico do ácido orto-toluico | 150,0 |
| 10,104 | Pentaeritritol éter trimetílico | 178,0 |
| 13,591 | Éster dimetílico do ácido octanodióico (dimetil suberato) | 202,0 |
| 13,810 | Dimetilortoftalato | 194,0 |
| 14,341 | Dimetiltereftalato | 194,0 |
| 14,490 | Dimetilisoftalato ou dimetilmetaftalato | 194,0 |
| 14,823 | Éster dimetílico do ácido azeláico | 216,0 |
| 15,936 | Benzofenona | 182,0 |
| 19,420 | Éster metílico do ácido palmítico | 270,0 |
| 21,566 | Éster metílico do ácido 9-octadecanóico (oleico) | 296,0 |
| 21,647 | Éster metílico do ácido 10-octadecanóico (oleico) | 296,0 |
| 21,714 | Éster metílico do ácido 12-octadecanóico (oleico) | 296,0 |
| 21,922 | Éster metílico do ácido esteárico | 298,0 |
| 22,194 | Éster metílico do ácido linoleico | 294,0 |
| 22,833 | Éster metílico do ácido linoleico | 294,0 |
| 23,906 | Éster metílico do ácido 12-metóxiesteárico | 328,0 |

No pirograma e espectros de massa desta tinta, o primeiro ponto a destacar é o aparecimento dos 3 tipos de ácido dibásico, nesta tinta. Surge o dimetilortoftalato como o que elui em maior quantidade da coluna, seguido do dimetilisofthalato e por último a presença do dimetiltereftalato, a eluir aos 14,341 *min*, revelando que houve utilização de anidrido ftálico em maior quantidade, seguido do ácido isoftálico e tereftálico para originar a resina alquílica. Aqui nota-se que o álcool polihídrico é o pentaeritritol, enquanto os éter trimetílico do glicerol não surge, aparecendo apenas e com fraca intensidade o diéter metílico do glicerol, que é um produto de pirólise dos triglicéridos do óleo.

Em relação aos ácidos gordos, surgem 3 isómeros do ácido oleico (sendo o mais intenso o isómero 12-octadecenóico), dois isómeros do ácido linoleico a 22,194 e a 22,833 *min*, situando-se o valor médio da razão P/S a $1,27 \pm 0,04$.

A presença do ácido azeláico, produto de oxidação dos ácidos gordos, é obtido durante o processo de autooxidação na secagem resina. Volta a identificar-se o pico atribuído ao éster metílico do ácido 12-metóxiestearico a 23,906 *min*.

Os ésteres metílicos do ácido hexanóico e do heptanóico, o nonano, o heptanal e o dimetiléster do ácido subárico (dimetil suberato) poderão estar também associados aos subprodutos obtidos do processo de auto-oxidação dos ácidos gordos. Ao derivatizante deve-se o pico a 4,525 *min*, da N,N-dimetil-3-metoxipropilamina.

Na Fig. 5-35 apresentam-se o pirograma e os espectros de massa dos compostos que aparecem na tinta **WN263**. Na Tabela 18 atribuem-se os tempos de retenção e massas dos picos relevantes do pirograma.

A análise por THM-GC-MS revela a presença maioritária de anidrido ftálico (face aos ácidos iso e tereftálico) como o monómero base para o ácido dibásico da resina alquílica. Para o álcool polihídrico, volta a ser o pentaeritritol o álcool predominantemente utilizado para a resina. Encontra-se o trimetiléter do glicerol, proveniente produto de pirólise dos triglicéridos do óleo, existentes na resina alquílica.

Em relação ao óleo, identificam-se os ésteres metílicos do ácido palmítico (além da identificação de uma quantidade do ácido por metilar), esteárico, oleico (sendo os isómeros maioritários com pouca diferença entre a intensidade entre os dois isómeros, o 9-octadecenóico e o 12-octadecenóico) e linoleico. O valor médio da razão P/S nesta tinta é de $1,24 \pm 0,05$.

O éster metílico do ácido azelaico e outros ácidos dicarboxílicos são formados durante a autoxidação na fase de secagem da tinta alquílica. Como acontece com a tinta **WN644** detetou-se ácido metóxiacético e ácido benzóico. Volta a surgir o pico a 23,910 *min* do óleo hidrogenado de rícino. Ao passo que a N,N-dimetil-3-metoxipropilamina se deve ao derivatizante. Detetou-se ainda Tetrametóxisilano, que poderá ter origem na sua utilização como agente promotor de adesão e de fortalecimento evitando o escamar da tinta.

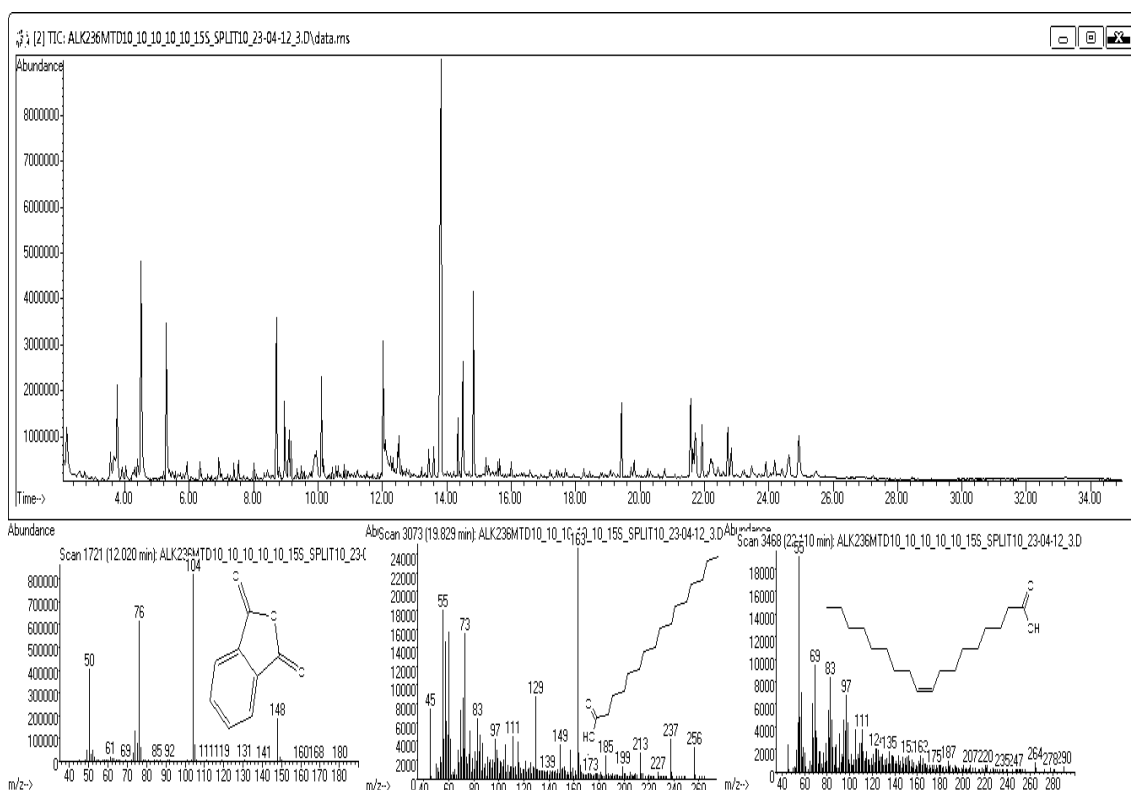


Fig. 5-35 - Pirograma da tinta WN263, com os espectros de massa e estruturas químicas atribuídas dos compostos não metilados.

Tabela 18 - Identificação dos compostos obtidos por THM-GC-MS da tinta WN263 e respetivos tempos de retenção e massa molecular.

| Tempo de retenção (min) | Identificação dos compostos | Massa Molecular (g.mol^{-1}) |
|-------------------------|---|---|
| 3,551 | Metil metoxiacetato | 104,0 |
| 3,761 | Tetrametóxisilano | 152,0 |
| 4,505 | N,N-dimetil-3-metoxipropilamina | 117,0 |
| 5,465 | Éter trimetílico do glicerol | 134,0 |
| 5,931 | Éster metílico do ácido hexanóico | 130,0 |
| 7,529 | Éster metílico do ácido heptanóico | 144,0 |
| 8,706 | Éster metílico do ácido benzóico | 136,0 |
| 9,165 | Tetraortometilpentaeritritol | 192,0 |
| 9,902 | Ácido benzóico | 122,0 |
| 9,976 | Éster metílico do ácido 2-metilbenzóico | 150,0 |
| 10,111 | Pentaeritritol éter trimetílico | 178,0 |
| 12,029 | Anidrido ftálico | 148,0 |
| 13,594 | Éster dimetílico do ácido octanodióico (dimetil suberato) | 202,0 |
| 13,831 | Dimetilortoftalato | 194,0 |
| 14,345 | Dimetiltereftalato | 194,0 |
| 14,499 | Dimetilisoftalato ou dimetilmetaftalato | 194,0 |
| 14,834 | Éster dimetílico do ácido azeláico | 216,0 |
| 16,002 | Éster dimetílico do ácido decanodióico (ácido sebáico) | 230,0 |
| 19,426 | Éster metílico do ácido palmítico | 270,0 |
| 19,819 | Ácido palmítico | 256,0 |
| 21,573 | Éster metílico do ácido 9-octadecanóico (oleico) | 296,0 |
| 21,651 | Éster metílico do ácido 10-octadecanóico (oleico) | 296,0 |
| 21,714 | Éster metílico do ácido 12-octadecanóico (oleico) | 296,0 |
| 21,929 | Éster metílico do ácido esteárico | 298,0 |
| 22,116 | Ácido oleico | 282,0 |
| 22,194 | Éster metílico do ácido linoleico | 294,0 |
| 22,839 | Éster metílico do ácido linoleico | 294,0 |
| 23,910 | Éster metílico do ácido 12-metóxiesteárico | 328,0 |

Na Fig. 5-36 encontra-se o pirograma da tinta **WN331**. Não se apresenta nesta figura nenhum espectro de massa pois não há picos novos ou distintos que o justifiquem. Na Tabela 19, encontra-se a atribuição de tempo de retenção e massa dos picos considerados mais relevantes do pirograma.

A análise por THM-GC-MS da tinta **WN331** revela a presença em larga maioria do anidrido ftálico, face ao ácido isoftálico, como o monómero base para ácido dibásico da tinta alquílica. Em relação ao álcool polihídrico, verifica-se a clara predominância do pentaeritritol.

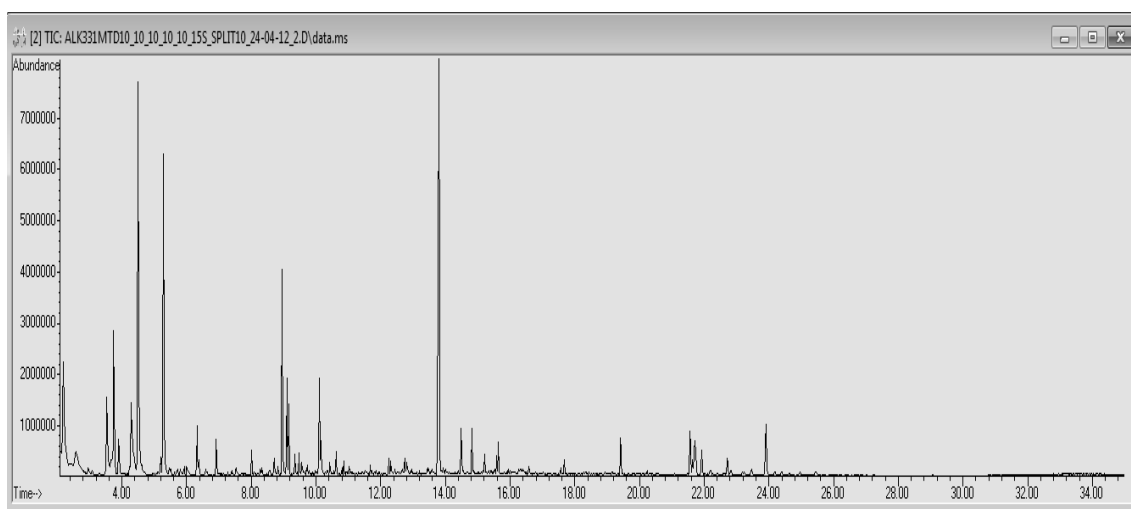


Fig. 5-36 - Pirograma da tinta WN331.

Tabela 19 - Identificação dos compostos obtidos por THM-GC-MS da tinta WN331 e respetivos tempos de retenção e massa molecular

| Tempo de retenção (min) | Identificação dos compostos | Massa Molecular (g.mol^{-1}) |
|-------------------------|---|---|
| 3,537 | Metil metoxiacetato | 104,0 |
| 3,753 | Tetrametóxisilano | 152,0 |
| 4,497 | Éster dimetílico N,N-dimetilglicina | 117,0 |
| 5,465 | Éter trimetílico do glicerol | 134,0 |
| 5,927 | Éster metílico do ácido hexanóico | 130,0 |
| 6,918 | Trietilenoglicol metil eter | 164,0 |
| 7,527 | Éster metílico do ácido heptanóico | 144,0 |
| 8,709 | Ácido benzóico | 136,0 |
| 9,162 | Tetraortometilpentaeritritol | 192,0 |
| 10,107 | Pentaeritritol éter trimetílico | 178,0 |
| 13,597 | Éster dimetílico do ácido octanodióico (dimetil suberato) | 202,0 |
| 13,813 | Dimetilortoftalato | 194,0 |
| 14,493 | Dimetilisoftalato ou dimetilmetaftalato | 194,0 |
| 14,823 | Éster dimetílico do ácido azelaico | 216,0 |
| 16,005 | Éster dimetílico do ácido sebáico | 230,0 |
| 19,422 | Éster metílico do ácido palmítico | 270,0 |
| 21,567 | Éster metílico do ácido 9-octadecanóico (oleico) | 296,0 |
| 21,646 | Éster metílico do ácido 10-octadecanóico (oleico) | 296,0 |
| 21,713 | Éster metílico do ácido 12-octadecanóico (oleico) | 296,0 |
| 21,925 | Éster metílico do ácido esteárico | 298,0 |
| 22,179 | Éster metílico do ácido linoleico | 294,0 |
| 22,826 | Meti éster do ácido linoleico | 294,0 |
| 23,912 | Éster metílico do ácido 12-metóxiesteárico | 328,0 |

Da componente óleo, verifica-se a presença do éter trimetílico do glicerol que é produto de pirólise dos triglicéridos do óleo provenientes do óleo adicionado à resina. É possível verificar a presença de vários ésteres metílicos de ácidos carboxílicos saturados e insaturados que comprovam a componente dos ácidos gordos do óleo, sendo o 9-octadecenóico o isómero maioritário do ácido oleico. Já os ácidos dicarboxílicos (metil azelatos e suberatos) surgem devido à autoxidação das tintas alquílicas na fase de secagem. A razão P/S encontra-se relativamente constante situando-se o valor médio em $1,14 \pm 0,12$. Além disto, voltam a aparecer o ácido benzóico, ácido metoxiacético e o silano como compostos usados para produção ou melhoramento das tintas alquílicas. Surge novamente a 23,912 *min* o pico correspondente ao óleo de rícino hidrogenado.

A próxima tinta a ser analisada é a **WN552**, apresentando-se o pirograma o obtido na Fig. 5-37. Na **Tabela 20**, encontra-se a atribuição de tempo de retenção e massa dos picos considerados mais relevantes do pirograma. Para a tinta **WN552**, a presença do anidrido ftálico e presença maioritária de dimetilortoftalato, revelam que o anidrido ftálico é o monómero base para obtenção do ácido dibásico na resina alquílica, já o dimetilisoflato, revela que o ácido isoftálico existe em maior quantidade na resina do que o ácido tereftálico. O álcool polihídrico, é maioritariamente o pentaeritritol. A nível dos ácidos gordos, componente do óleo, encontra-se perfil idêntico com a nota para a presença ainda de ácido palmítico e oleico que não foram metilados. A razão P/S neste caso não pode ser calculada com rigor, devido a haver ácido palmítico e esteárico por derivatizar.

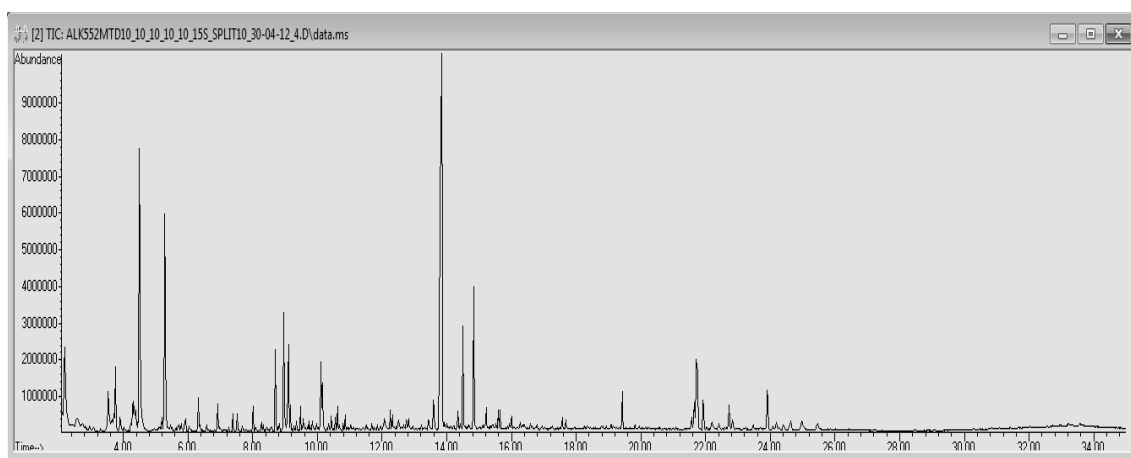


Fig. 5-37 - Pirograma da tinta WN552.

Tabela 20 - Identificação dos compostos obtidos por THM-GC-MS da tinta WN552 e respetivos tempos de retenção e massa molecular.

| Tempo de retenção (<i>min</i>) | Identificação dos compostos | Massa Molecular (<i>g.mol⁻¹</i>) |
|-------------------------------------|---|--|
| 3,534 | Metil metoxiacetato | 104,0 |
| 4,499 | N,N-dimetil-3-metoxipropilamina | 117,0 |
| 5,922 | Éster metílico do ácido hexanóico | 130,0 |
| 7,192 | N-octanal | 192,0 |
| 7,520 | Éster metílico do ácido heptanóico | 144,0 |
| 8,698 | Éster metílico do ácido benzóico | 136,0 |
| 9,160 | Tetraortometilpentaeritritol | 192,0 |
| 9,970 | Ácido benzóico | 122,0 |
| 10,112 | Pentaeritritol éter trimetílico | 178,0 |
| 12,078 | Anidrido ftálico | 148,0 |
| 13,594 | Éster dimetílico do ácido octanodióico (dimetil suberato) | 202,0 |
| 13,852 | Dimetilortoftalato | 194,0 |
| 14,345 | Dimetiltereftalato | 194,0 |
| 14,498 | Dimetilisoftalato ou dimetilmetaftalato | 194,0 |
| 14,832 | Éster dimetílico do ácido azeláico | 216,0 |
| 19,083 | Dimetilortoftalato | 194,0 |
| 19,423 | Éster metílico do ácido palmítico | 270,0 |
| 19,824 | Ácido palmítico | 256,0 |
| 21,568 | Éster metílico do ácido 9-octadecanóico (oleico) | 296,0 |
| 21,651 | Éster metílico do ácido 10-octadecanóico (oleico) | 296,0 |
| 21,722 | Éster metílico do ácido 12-octadecanóico (oleico) | 296,0 |
| 21,929 | Éster metílico do ácido esteárico | 298,0 |
| 22,836 | Éster metílico do ácido linoleico | 294,0 |
| 23,913 | Éster metílico do ácido 12-metóxiesteárico | 328,0 |

Mais uma vez, encontram-se já presentes ácidos dicarboxílicos, provenientes da autooxidação da resina durante a secagem da tinta.

Por fim, voltam a surgir o ácido benzóico e ácido metoxiacético como compostos usados para produção ou melhoramento das tintas alquílicas. Surge ainda o pico associado ao óleo de rícino hidrogenado a 23,913 *min*.

Na Fig. 5-38 apresenta-se o pirograma e três espectros de massa, de dois compostos novos que aparecem na tinta **WN538** e do éster dimetílico do ácido azeláico, que já tem surgido noutras tintas. Na Tabela 21, encontra-se a atribuição de tempo de retenção e massa dos picos considerados mais relevantes do pirograma.

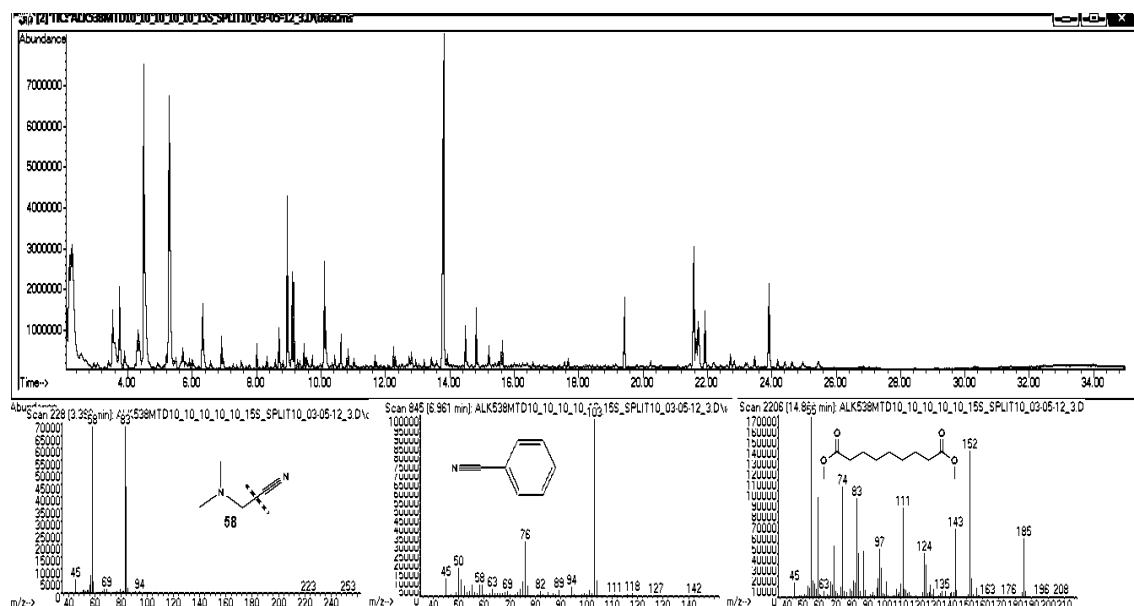


Fig. 5-38 - Pirograma da tinta WN538 e espectros de massa de dois compostos que surgem nesta tinta e do ácido azelaico.

Tabela 21 - Identificação dos compostos obtidos por THM-GC-MS da tinta WN538 e respetivos tempos de retenção e massa molecular.

| Tempo de retenção (min) | Identificação dos compostos | Massa Molecular (g.mol ⁻¹) |
|----------------------------|---|---|
| 3,393 | Acetonitrilo | 84,0 |
| 3,527 | Metil metoxiacetato | 104,0 |
| 4,492 | N,N-dimetil-3-metoxipropilamina | 117,0 |
| 5,494 | Éter trimetílico do glicerol | 134,0 |
| 5,918 | Éster metílico do ácido hexanóico | 130,0 |
| 6,965 | Benzonitrilo | 103,0 |
| 7,523 | Éster metílico do ácido heptanóico | 144,0 |
| 8,698 | Éster metílico do ácido benzóico | 136,0 |
| 9,161 | Tetraortometilpentaeritritol | 192,0 |
| 9,976 | Éster metílico do ácido benzóico | 150,0 |
| 10,108 | Pentaeritritol éter trimetílico | 178,0 |
| 13,591 | Éster dimetílico do ácido octanodióico (dimetil suberato) | 202,0 |
| 13,815 | Dimetilortoftalato | 194,0 |
| 14,492 | Dimetilisoftalato ou dimetilmetaftalato | 194,0 |
| 14,824 | Éster dimetílico do ácido azelaico | 216,0 |
| 19,424 | Éster metílico do ácido palmítico | 270,0 |
| 21,570 | Éster metílico do ácido 9-octadecanóico (oleico) | 296,0 |
| 21,651 | Éster metílico do ácido 10-octadecanóico (oleico) | 296,0 |
| 21,714 | Éster metílico do ácido 12-octadecanóico (oleico) | 296,0 |
| 21,929 | Éster metílico do ácido esteárico | 298,0 |
| 22,202 | Éster metílico do ácido linoleico | 294,0 |
| 22,838 | Éster metílico do ácido linoleico | 294,0 |
| 23,918 | Éster metílico do ácido 12-metóxiesteárico | 328,0 |

O pirograma da tinta **WN538** revela a predominância do dimetilortoftalato, face ao dimetilisoftalato, revelando o anidrido ftálico como o monómero base para o ácido dibásico predominante, sendo o álcool polihídrico o pentaeritritol. Identifica-se ainda o éter trimetílico do glicerol, produto de pirólise dos triglicéridos do óleo. Encontram-se também os ésteres metílicos do ácido palmítico, esteárico, três isómeros pelo menos do oleico (predominando o 9-octadienóico), linoleico, além dos ácidos dicarboxílicos provenientes dos processos de auto-oxidação durante a secagem, como o azeláico e subérico. A razão P/S volta a ter associada fatores de sublimação de ácido palmítico e de metilação incompleta, porém o seu valor, $0,89 \pm 0,01$ encontra-se na gama do óleo de linhaça. Encontram-se também os agentes de aperfeiçoamento e de produção da resina alquílica, já identificados nas outras tintas, assim como o pico proveniente do óleo de rícino hidrogenado a 23,918 *min*, que corresponde ao éster metílico do ácido 12-metóxiesteárico.

Os compostos acetonitrilo e benzonitrilo dever-se-ão à reação, catalisada pelos íons ferro, dos grupos nitrilo com o agente metilante e com o ácido benzóico, respetivamente.

Na Fig. 5-39 apresenta-se o pirograma obtido na análise da tinta **WN514**, assim como os espectros de massa de três compostos, escolhidos por representarem um agente de processo aplicado aos pigmentos(ácido sulfúrico) e dois produtos de pirólise do pigmento. Na Tabela 22, encontra-se a atribuição de tempo de retenção e massa dos picos considerados mais relevantes do pirograma, onde se verifica que o monómero base para o ácido dibásico e monómero do álcool polihídrico maioritariamente utilizados na produção da resina alquílica foram o anidrido ftálico e o pentaeritritol. Surge o éter trimetílico do glicerol, produto de pirólise dos triglicéridos do óleo.

Nesta tinta, pode verificar-se a presença dos ésteres metílicos do ácido palmítico, esteárico e linoleico, voltam a surgir no pirograma pelo menos 3 isómeros do ácido oleico, sendo o maioritário nesta tinta o isómero 9-octadecenóico. Para esta tinta a razão P/S é das mais altas $1,60 \pm 0,04$.

A presença do ácido azelaico, sebáico e subérico dever-se-ão autoxidação, de secagem da tinta. A nível de aditivos voltam a estar presentes o ácido metóxiacético, o ácido benzóico como agentes para melhorar e produzir a resina, além do pico do óleo de rícino hidrogenado a 23,931 *min*. Uma das possíveis suas origens do ácido sulfúrico, poderá ser a utilização deste ácido como agente de processamento do pigmento, durante a produção da tinta.

À ftalocianina estão associados dois picos: o 1,2-benzenodicarbonitrilo ou ftalonitrilo, um dos conhecidos produtos de pirólise da ftalocianina⁴⁵; e o benzonitrilo, que é utilizado após a produção da ftalocianina para recuperar o pigmento.

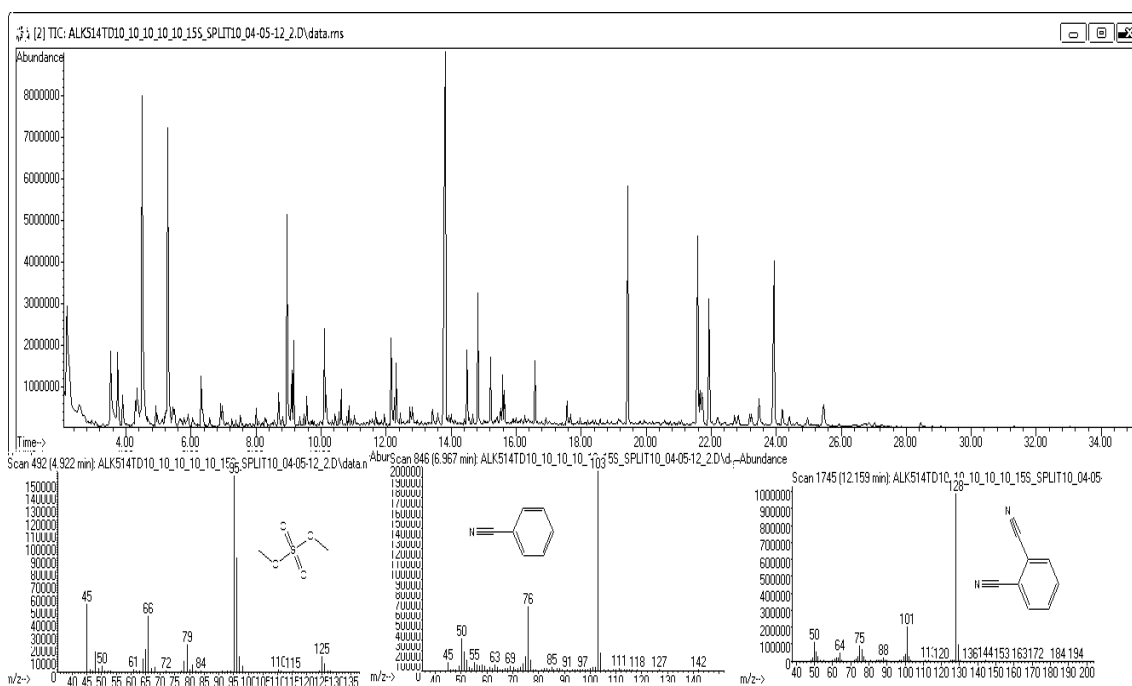


Fig. 5-39 - Pirograma da tinta WN514 e espectros de massa de três compostos que surgem como novidade nesta tinta.

Tabela 22 - Identificação dos compostos obtidos por THM-GC-MS da tinta WN514 e respetivos tempos de retenção e massa molecular

| Tempo de retenção (min) | Identificação dos compostos | Massa Molecular (g.mol^{-1}) |
|-------------------------|-------------------------------------|---|
| 3,529 | Metil metóxiacetato | 104,0 |
| 4,496 | N,N-dimetil-3-metoxipropilamina | 117,0 |
| 4,924 | Éster dimetílico do ácido sulfúrico | 126,0 |
| 5,442 | Éter trimetílico do glicerol | 134,0 |
| 5,920 | Éster metílico do ácido hexanóico | 72,0 |
| 6,967 | Benzonitrilo | 103,0 |
| 8,699 | Éster metílico do ácido benzóico | 136,0 |
| 9,158 | Tetraortometilpentaeritritol | 192,0 |

| | | |
|--------|---|-------|
| 10,106 | Pentaeritritoltrimetiléter | 178,0 |
| 12,160 | 1,2-benzenodicarbonitrilo | 128,0 |
| 13,590 | Éster dimetílico do ácido octanodióico (dimetil suberato) | 202,0 |
| 13,829 | Dimetilortoftalato | 194,0 |
| 14,494 | Dimetilisofthalato ou dimetilmetaftalato | 194,0 |
| 14,828 | Éster dimetílico do ácido azeláico | 216,0 |
| 16,000 | Éster dimetílico do ácido sebáico | 230,0 |
| 19,440 | Éster metílico do ácido palmítico | 270,0 |
| 21,589 | Éster metílico do ácido 9-octadecanóico (oleico) | 296,0 |
| 21,656 | Éster metílico do ácido 10-octadecanóico (oleico) | 296,0 |
| 21,714 | Éster metílico do ácido 12-octadecanóico (oleico) | 296,0 |
| 21,940 | Éster metílico do ácido esteárico | 298,0 |
| 22,191 | Éster metílico do ácido linoleico | 294,0 |
| 22,836 | Éster metílico do ácido 9,11 octadecadienóico | 294,0 |
| 23,931 | Éster metílico do ácido 12-metóxiesteárico | 328,0 |

Na Fig.5-40 apresenta-se o pirograma da tinta **WN522** e na Tabela 23, encontra-se a atribuição de tempos de retenção e massa dos picos considerados mais relevantes do pirograma. Neste pirograma, o anidrido ftálico é predominante face ao ácido isoftálico e ao tereftálico, é o monómero base para o ácido dibásico como demonstra o pico a 13,856 *min* do dimetilortoftalato. O álcool polihídrico predominante é o pentaeritritol, devendo-se o éter trimetílico do glicerol à forma triglicérida dos ácidos gordos. Em relação a estes, detectaram-se os ésteres metílicos do ácido palmítico, esteárico, de pelo menos três isómeros do oleico, sendo o maioritário o 12-octadecenóico, e do linoleico. A razão P/S é de $1,08 \pm 0,04$. Surgem no pirograma também os ácidos dicarboxílicos, provenientes da autoxidação da resina, como o ácido azeláico, o subérico ou o sebáico. Surgem igualmente picos correspondentes ácido benzóico – assim como o pico a 23,920 *min* do óleo de rícino hidrogenado.

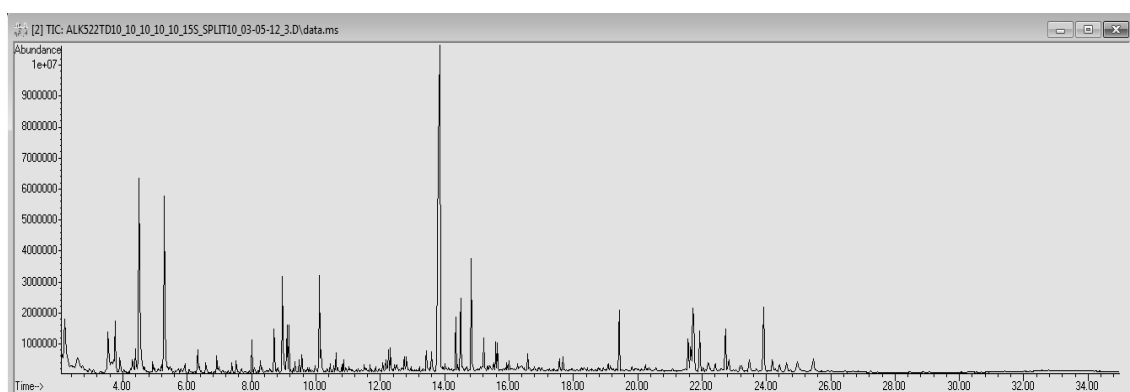


Fig. 5-40 - Pirograma da tinta WN522.

Tabela 23 - Identificação dos compostos obtidos por THM-GC-MS da tinta WN522 e respetivos tempos de retenção e massa molecular.

| Tempo de retenção (min) | Identificação dos compostos | Massa Molecular (g.mol ⁻¹) |
|----------------------------|---|---|
| 4,501 | N,N-dimetil-3-metoxipropilamina | 117,0 |
| 4,931 | Éster dimetílico do ácido sulfúrico | 126,0 |
| 5,463 | Éter trimetílico do glicerol | 134,0 |
| 5,929 | Éster metílico do ácido hexanóico | 72,0 |
| 6,983 | Benzonitrilo | 103,0 |
| 8,703 | Éster metílico do ácido benzóico | 136,0 |
| 9,162 | Tetraortometilpentaeritritol | 192,0 |
| 9,980 | Éster metílico do ácido benzóico | 150,0 |
| 10,112 | Pentaeritritol éter trimetílico | 178,0 |
| 12,080 | Anidrido ftálico | 148,0 |
| 12,172 | 1,2-benzenodicarbonitrilo | 128,0 |
| 13,594 | Éster dimetílico do ácido octanodióico | 202,0 |
| 13,856 | Dimetilortoftalato | 194,0 |
| 14,346 | Dimetiltereftalato | 194,0 |
| 14,499 | Dimetilisofthalato ou dimetilmetaftalato | 194,0 |
| 14,832 | Éster dimetílico do ácido azeláico | 216,0 |
| 16,002 | Éster dimetílico do ácido sebáico | 230,0 |
| 19,426 | Éster metílico do ácido palmítico | 270,0 |
| 21,570 | Éster metílico do ácido 9-octadecanóico (oleico) | 296,0 |
| 21,651 | Éster metílico do ácido 10-octadecanóico (oleico) | 296,0 |
| 21,719 | Éster metílico do ácido 12-octadecanóico (oleico) | 296,0 |
| 21,930 | Éster metílico do ácido esteárico | 298,0 |
| 22,199 | Éster metílico do ácido linoleico | 294,0 |
| 22,837 | Éster metílico do ácido linoleico | 294,0 |
| 23,920 | Éster metílico do ácido 12-metóxiesteárico | 328,0 |

Nenhum pico associado somente a este pigmento foi identificado, tendo em conta o que é descrito na literatura⁴⁵ para a ftalocianina clorada de cobre. Contudo, é também referido na literatura que a ftalocianina clorada é bastante difícil de detetar por Py-GC-MS⁴⁹. Os únicos picos que surgem são os correspondentes ao benzonitrilo (solvente usado na separação do pigmento do meio reacional) e ao 1,2-dibenzocarbonitrilo, respeitantes a produtos de pirólise da ftalocianina, como já referido.

A temperatura de pirólise utilizada neste trabalho (610 °C) é mais baixa que a referida em alguns estudos (800 °C)⁴⁵, o que pode explicar a ausência dos picos da ftalocianina clorada. Associando o facto de por espectroscopia de IV não se ter identificado facilmente as vibrações **C-Cl**, pode-se colocar a hipótese de que a concentração de ftalocianina clorada na tinta seja relativamente baixa inferior.

A próxima tinta a ser abordada é a tinta com a referência **WN603**. Na Fig. 5-41 apresenta-se o respetivo pirograma e os espectros de massa dos dois componentes do pigmento detetados. Na Tabela 24, encontra-se a atribuição de tempos de retenção e massa dos picos considerados mais relevantes do pirograma.

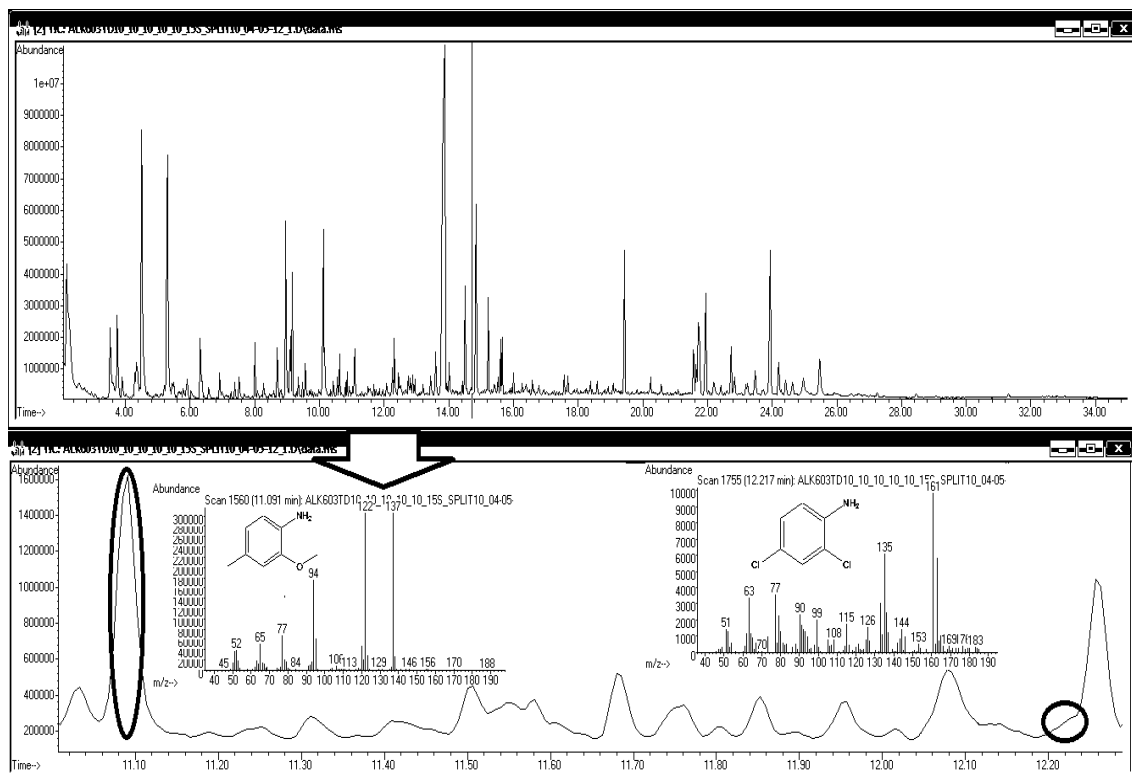


Fig. 5-41 - Pirograma da tinta WN603, a ampliação do mesmo pirograma entre os 11,0 e os 12,3 min e espectros de massa dos dois fragmentos do pigmento detectados nesta análise.

Tabela 24 - Identificação dos compostos obtidos por THM-GC-MS da tinta WN603 e respetivos tempos de retenção e massa molecular.

| Tempo de retenção (min) | Identificação dos compostos | Massa Molecular (g.mol ⁻¹) |
|----------------------------|---|---|
| 3,531 | Metil metóxiacetato | 104,0 |
| 3,751 | Tetra éster metílico do ácido silfílico | 152,0 |
| 4,507 | N,N-dimetil-3-metoxipropilamina | 117,0 |
| 4,934 | Éster metílico do ácido sulfúrico | 126,0 |
| 5,500 | Éter trimetílico do glicerol | 134,0 |
| 5,920 | Éster metílico do ácido hexanóico | 72,0 |
| 7,522 | Éster metílico do ácido heptanóico | 144,0 |
| 8,701 | Éster metílico do ácido benzóico | 136,0 |
| 9,166 | Tetraortometilpentaeritritol | 192,0 |
| 10,123 | Pentaeritritol éter trimetílico | 178,0 |
| 12,082 | Anidrido ftálico | 148,0 |
| 12,228 | 2,4-dicloroanilina + éster metílico do ácido 2-metoxibenzóico | 161,0 |
| 13,596 | Éster dimetílico do ácido octanodióico | 202,0 |
| 13,883 | Dimetilortoftalato | 194,0 |
| 14,359 | Dimetiltereftalato | 194,0 |
| 14,506 | Dimetilisofthalato ou dimetilmetaftalato | 194,0 |
| 14,846 | Éster dimetílico do ácido azeláico | 216,0 |
| 16,004 | Éster dimetílico do ácido sebáico | 230,0 |
| 19,436 | Éster metílico do ácido palmítico | 270,0 |
| 21,572 | Éster metílico do ácido 9-octadecanóico (oleico) | 296,0 |
| 21,653 | Éster metílico do ácido 10-octadecanóico (oleico) | 296,0 |
| 21,723 | Éster metílico do ácido 12-octadecanóico (oleico) | 296,0 |
| 21,946 | Éster metílico do ácido esteárico | 298,0 |
| 22,201 | Éster metílico do ácido linoleico | 294,0 |
| 22,840 | Éster metílico do ácido linoleico | 294,0 |
| 23,943 | Éster metílico do ácido 12-metóxiesteárico | 328,0 |

Na tinta **WN603**, o anidrido ftálico é predominante, face ao ácido isoftálico e tereftálico, como monómero base. Já o pentaeritritol é o álcool polihídrico presente. O éter trimetílico do glicerol deve-se à forma triglicérida dos ácidos gordos. é possível identificar os ésteres metílicos do ácido palmítico, esteárico, pelo menos três isótopos do oleico (com predominância do isótopo 12-octadecanóico) e do linoleico, sendo que a razão palmítico esteárico se situa a $1,04 \pm 0,07$. Os ácidos dicarbóxicos, como o ácido azeláico, são provenientes da autooxidação. Por fim, surgem também os aditivos de processamento e de melhoramento da resina, o ácido e o pico do óleo de rícino hidrogenado.

Não se identificam no pirograma picos correspondentes aos produtos de pirólise do pigmento que estão descritos na literatura.⁴⁵ No entanto, é também mencionado⁴⁹ que em pigmentos como o PR188, devido à sua elevada massa molecular, a pirólise em vez dos produtos da cisão dos grupos diazo e naftol, gera os produtos das partes terminais desses grupos da molécula, originando a 2,4-dicloroanilina (pequeno ombro no pirograma ampliado, sobreposto em parte pelo ácido 2-metóxi-benzóico) da cisão da ligação na amida da região diazo do pigmento e a 2-metoxi-4-metil-anilina da cisão da ligação da amida e metilação do grupo terminal da região do naftol do pigmento. A pirólise a 610 e não a 800°C pode ajudar a justificar as menores concentrações nos pirogramas dos fragmentos encontrados e a ausência de outros produtos de pirólise, face à literatura.

A Fig. 5-42 mostra o pirograma da tinta **WN730**, e os espectros de massa de dois componentes do pigmento detetados na análise da tinta. A Tabela 25 apresenta a atribuição de tempos de retenção e massa dos picos relevantes do pirograma.

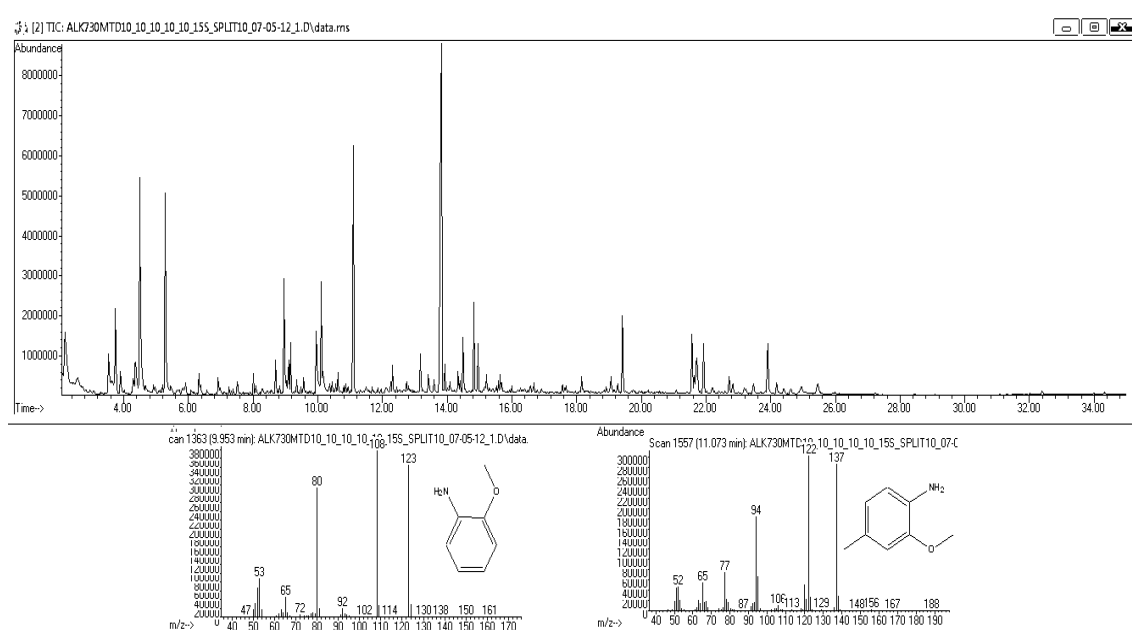


Fig. 5-42 - Pirograma da tinta WN730 e espectros de massa de dois fragmentos do pigmento.

Tabela 25 - Identificação dos compostos obtidos por THM-GC-MS da tinta WN730 e respetivos tempos de retenção e massa molecular.

| Tempo de retenção (<i>min</i>) | Identificação dos compostos | Massa Molecular ($g.mol^{-1}$) |
|----------------------------------|---|----------------------------------|
| 3,536 | Metil metóxiacetato | 104,0 |
| 3,748 | Tetrametóxisilano | 152,0 |
| 4,493 | N,N-dimetil-3-metoxipropilamina | 117,0 |
| 4,922 | Éster dimetílico do ácido sulfúrico | 126,0 |
| 5,448 | Éter trimetílico do glicerol | 134,0 |
| 5,921 | Éster metílico do ácido hexanóico | 72,0 |
| 7,518 | Éster metílico do ácido heptanóico | 144,0 |
| 8,699 | Éster metílico do ácido benzóico | 136,0 |
| 9,161 | Tetraortometilpentaeritritol | 192,0 |
| 9,959 | 2-metoxibenzenamina | 123,0 |
| 10,111 | Pentaeritritol éter trimetílico | 178,0 |
| 11,102 | 2-metoxi-4-metilanilina | 137,0 |
| 13,597 | Éster dimetílico do ácido octanodióico | 202,0 |
| 13,825 | Dimetilortoftalato | 194,0 |
| 14,342 | Dimetiltereftalato | 194,0 |
| 14,492 | Dimetilisofталato ou dimetilmetaftalato | 194,0 |
| 14,827 | Éster dimetílico do ácido azeláico | 216,0 |
| 15,999 | Éster dimetílico do ácido sebáico | 230,0 |
| 19,423 | Éster metílico do ácido palmítico | 270,0 |
| 21,569 | Éster metílico do ácido 9-octadecanóico (oleico) | 296,0 |
| 21,647 | Éster metílico do ácido 10-octadecanóico (oleico) | 296,0 |
| 21,709 | Éster metílico do ácido 12-octadecanóico (oleico) | 296,0 |
| 21,927 | Éster metílico do ácido esteárico | 298,0 |
| 22,191 | Éster metílico do ácido linoleico | 294,0 |
| 22,834 | Éster metílico do ácido linoleico | 294,0 |
| 23,910 | Éster metílico do ácido 12-metóxiesteárico | 328,0 |

A tinta **WN730** apresenta o anidrido ftálico como o monómero base para o ácido dibásico da resina e o pentaeritritol como álcool polihídrico utilizado. O éter trimetílico do glicerol surge da forma triglicérida dos ácidos gordos.

Do óleo, surgem também os mesmos ácidos gordos saturados e insaturados que nas análises realizadas nas outras tintas, sendo que o isómero do ácido oleico mais intenso é o 9-octadecenóico. O valor médio da razão P/S é $1,09 \pm 0,06$. Surge ainda o ácido silícico, benzóico, metóxiacético e o produto de pirólise que permite identificar óleo de rícino hidrogenado na composição da tinta.

Em relação ao pigmento diazo, a análise por THM-GC-MS revela aos 9,959 *min* a presença do produto de pirólise 2-metoxibenzenamina e aos 11,102 *min* o produto de pirólise 2-metoxi-4-metilnilina. Estes dois produtos de pirólise devem-se, à cisão da ligação do grupo amida ligado à olefina do pigmento, sendo que a 2-metoxi-4-metilnilina se obtém a partir do pigmento previamente metilado. Sendo que a 2-metoxibenzenamina é o pico considerado na literatura⁴⁵ como o mais intenso entre os produtos de pirólise do pigmento Py74.

Para se perceber se a utilização de **TMAH** interfere na formação de determinados produtos de pirólise, efetuou-se uma análise sem derivatizante (Fig. 5-43). Desta análise, além do anidrido ftálico a ≈ 12 *min*, característico das resinas alquílicas na técnica Py-GC-MS sem derivatização, é visível a presença de três pirolisatos característicos deste pigmento. Com maior proporção no pirograma encontramos a 2-metoxibenzenamina a 9,976 *min*, o único dos três que é detetado quando há derivatização. Surge depois a 10,444 *min* o segundo produto de pirólise, o 1-isocianato-2-metoxibenzeno, originado da cisão da ligação **C-C** entre a olefina e o grupo amida do pigmento. A 17,536 *min* aparece o último pirolisato, a 2-metoxi-4-nitroanilina, que resulta da cisão **N=N**.

Nota-se, por fim, que o pirolisato mais abundante sem metilação é o único que surge após metilação, mas que aparece já com muito menos intensidade. Tendo em conta que os outros dois pirolisatos do pigmento têm concentração nitidamente inferior no pirograma sem derivatizante, pode indicar que, após a derivatização, haja produtos de pirólise da resina que co-eluem com os pirolisatos ou que o mecanismo de pirólise dos pigmentos sofra algum tipo de interferência, provocando menor formação destes pirolisatos.

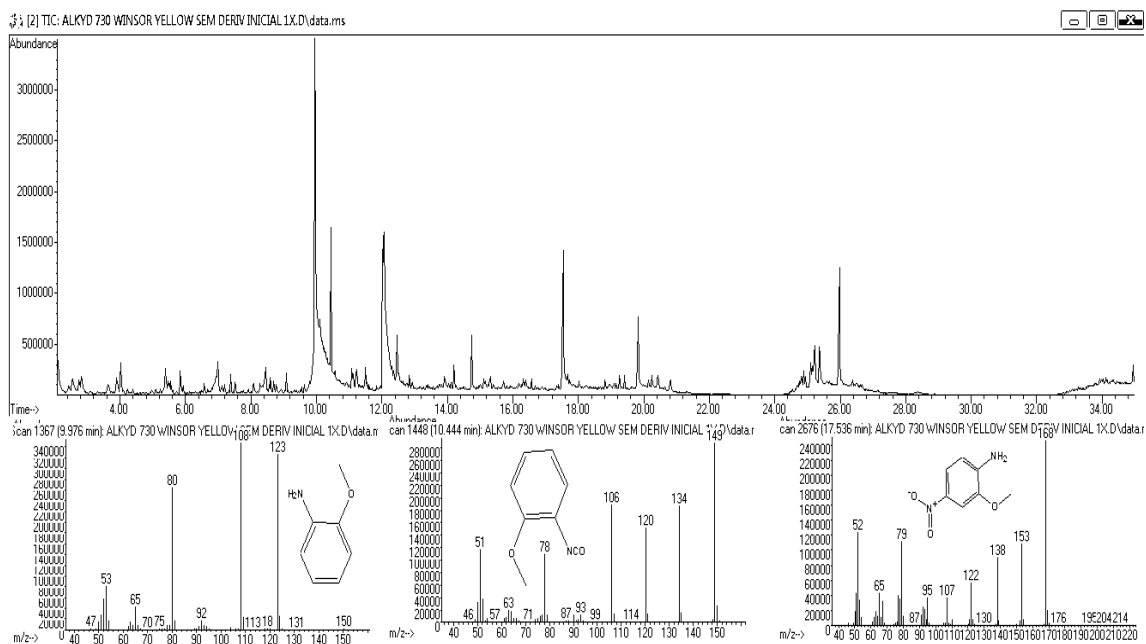


Fig. 5-43 - Pirograma e espectros de massa dos fragmentos do pigmento, obtidos da tinta WN730 sem uso de derivatizante de metilação.

A Fig. 5-44 mostra o pirograma da tinta **WN680** e a Tabela 26, apresenta a atribuição de tempos de retenção e massa dos picos relevantes do pirograma.

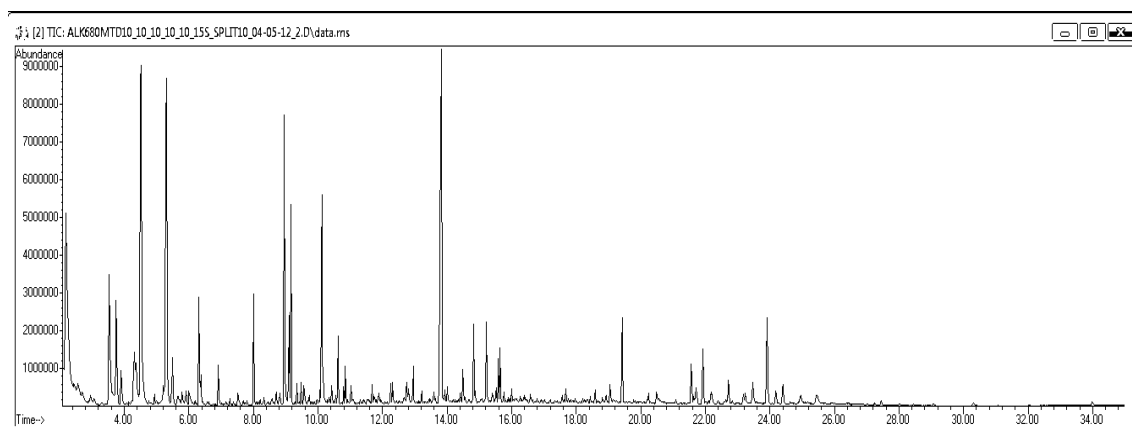


Fig. 5-44 - Pirograma da tinta WN680.

Tabela 26 - Identificação dos compostos obtidos por THM-GC-MS da tinta WN680 e respetivos tempos de retenção e massa molecular.

| Tempo de retenção (min) | Identificação dos compostos | Massa Molecular (g.mol⁻¹) |
|--|--|---|
| 3,533 | Metil metóxiacetato | 104,0 |
| 4,515 | N,N-dimetil-3-metoxipropilamina | 117,0 |
| 4,936 | Éster dimetílico do ácido sulfúrico | 126,0 |
| 5,497 | Éter trimetílico do glicerol | 134,0 |
| 5,919 | Éster metílico do ácido hexanóico | 72,0 |
| 8,707 | Éster metílico do ácido benzóico | 136,0 |
| 9,169 | Tetraortometilpentaeritritol | 192,0 |
| 9,283 | Éster dimetílico do ácido pentanodióico | 160,0 |
| 10,123 | Pentaeritritol éter trimetílico | 178,0 |
| 13,593 | Éster dimetílico do ácido octanodióico | 202,0 |
| 13,833 | Dimetilortoftalato | 194,0 |
| 14,354 | Dimetiltereftalato | 194,0 |
| 14,493 | Dimetilisoftalato ou dimetilmetaftalato | 194,0 |
| 14,827 | Éster dimetílico do ácido azeláico | 216,0 |
| 19,426 | Éster metílico do ácido palmítico | 270,0 |
| 21,568 | Éster metílico do ácido 9-octadecanóico (oleico) | 296,0 |
| 21,647 | Éster metílico do ácido 10-octadecanóico (oleico) | 296,0 |
| 21,711 | Éster metílico do ácido 12-octadecanóico (oleico) | 296,0 |
| 21,929 | Éster metílico do ácido esteárico | 298,0 |
| 22,832 | Éster metílico do ácido linoleico | 294,0 |
| 23,920 | Éster metílico do ácido 12-metóxiesteárico | 328,0 |

Na tinta **WN680**, o anidrido ftálico é o monómero base do ácido dibásico maioritário na constituição da resina alquídica, face aos ácidos iso e tereftálico. O álcool polihídrico da resina alquídica é o pentaeritritol. Surge o glicerol éter trimetílico da forma triglicérida dos ácidos gordos livres. No pirograma, surgem picos referentes aos metil-ésteres do ácido palmítico e esteárico, sendo a razão P/S de $1,21 \pm 0,11$.

Encontra-se ainda o éster metílico do ácido linoleico e dos três isómeros do ácido oleico (sendo o maioritário o 9-octadecenóico). Surgem também, os ácidos dicarboxílicos oriundos da autoxidação da componente óleo da resina. É ainda possível identificar os aditivos ácido metóxiacético, benzóico e sulfúrico, além do pico a $23,920 \text{ min}$, do óleo de rícino hidrogenado. Por THM-GC-MS, não foi possível detetar produtos de pirólise dos pigmentos, pelo que para tentar perceber se a metilação encobre algum dos produtos de pirólise do pigmento, efetuou-se uma análise sem derivatizante Fig. 5-45.

Sem a derivatização, identificou-se três dos fragmentos da literatura⁴⁵ pertencentes aos dois pigmentos orgânicos. Primeiro a $10,969 \text{ min}$, surge o produto de pirólise 2-etoxibenzenamina, proveniente da cisão da ligação C–N do grupo amida ligado ao naftol do pigmento PR170. A $11,310 \text{ min}$ surge outro produto de pirólise do pigmento PR170, obtido da cisão da ligação C–C entre o grupo amida e o naftol do pigmento. Por fim, a $15,711 \text{ min}$ encontra-se o único fragmento detetável nesta análise atribuído ao PO36, o 4-cloro-2-nitorbenzenamina, proveniente da cisão da ligação N=N deste pigmento diazo.

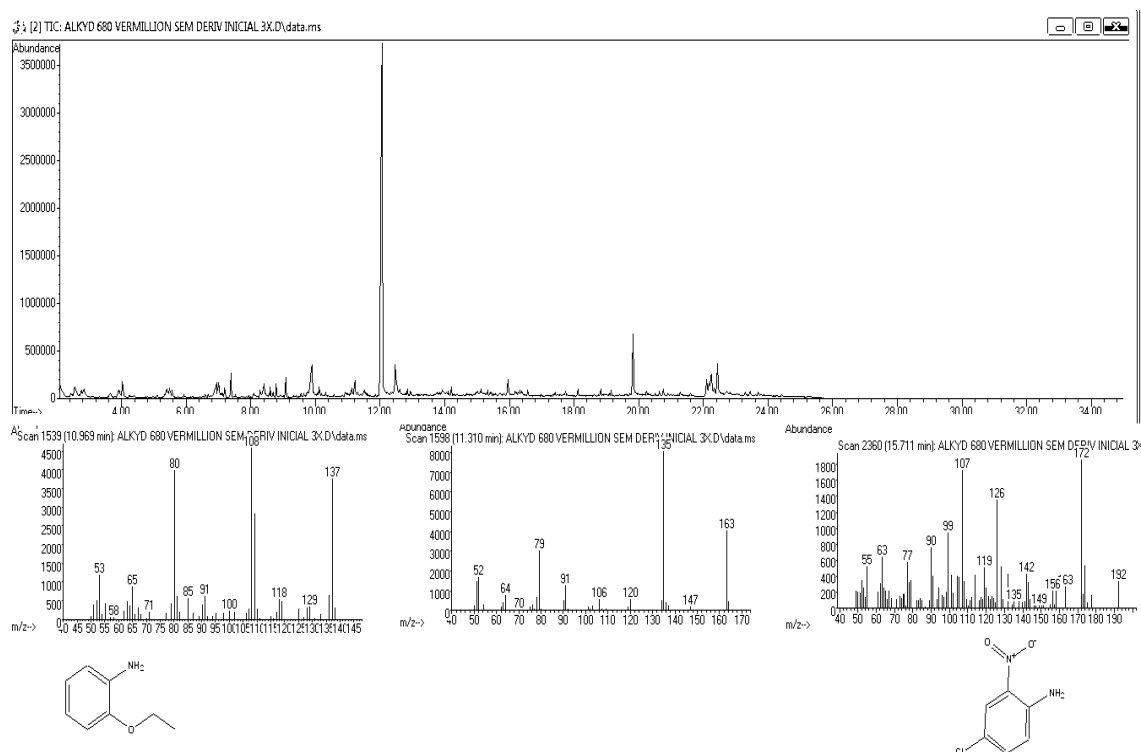


Fig. 5-45 - Pirograma e espectros de massa dos fragmentos do pigmento, obtidos da tinta WN68 sem uso de derivatizante de metilação.

Concluindo, os produtos de pirólise mesmo sem recurso a derivatizante encontram-se em muito pouca concentração, sendo que os pirolisatos obtidos resultam da cisão das ligações associadas aos grupos terminais das moléculas dos pigmentos, sendo que após metilação a presença dos novos compostos de metilação de material presente na resina, co-eluem com os pirolisatos dos pigmentos. Possivelmente para que os outros produtos de pirólise dos pigmentos PO36 e PR170 obtidos na literatura⁴⁵ surgissem, seria necessário a temperatura de pirólise de 800 °C como aí utilizada para obtenção dos pirogramas, em vez dos 610 °C utilizados neste trabalho.

Juntando a informação das técnicas utilizadas na caracterização destas tintas – FTIR *in situ*, FTIR- μ S e THM-GC-MS – verificou-se que a carga utilizada em todas elas é a dolomite, exceto na tinta **WN331** que apresenta carbonato de cálcio ou, como é mais vulgarmente chamado, calcite.

Em relação aos pigmentos, utilizando as duas técnicas FTIR, e a técnica THM-GC-MS (por PY-GC-MS em dois casos), é possível detetar pontos característicos de cada um dos pigmentos das tintas. De todas as tintas, o pigmento mais complicado de confirmar por estas análises são a ftalocianina clorada da tinta **WN522** e o branco de zinco utilizado na tinta **WN680**.

Em relação à resina alquílica das onze tintas estudadas, é possível dizer que esta é, maioritariamente constituída por anidrido ftálico como o monómero base para o ácido dibásico e pentaeritritol como álcool polihídrico. Foi ainda possível perceber a presença de ácidos gordos livres na sua forma triglicérida na resina, como demonstra a presença dos éteres trimetílicos do glicerol em todas as tintas. Confirma-se a presença dos ácidos gordos em todas as tintas, como demonstra a presença dos ácidos palmítico, esteárico, linoleico e oleico especialmente, sendo que o isómero maioritário no ácido oleico.

Não foi possível, porém determinar qual o óleo utilizado para adicionar os ácidos gordos à resina alquílica nestas tintas, devido à presença de outro óleo, o óleo de rícino hidrogenado que altera a razão global P/S da tinta alquílica. Como o óleo de rícino é utilizado, maioritariamente, como aditivo para melhoria do desempenho da resina, não é possível perceber se é este o óleo utilizado para adicionar os ácidos gordos à resina, ou se houve utilização de um outro óleo para esse mesmo fim. No caso de ser outro o óleo, que não o de rícino hidrogenado, a sua identificação com base na razão P/S torna-se pouco confiável, uma vez que a razão P/S global de uma tinta com componente óleo é diferente da razão P/S de cada um dos dois óleos presentes nessa tinta. Por exemplo, se além da utilização do óleo de rícino hidrogenado com razão de P/S de valor 1,0 como aditivo de desempenho, for adicionado óleo de soja com razão P/S típica de 2,75 para adicionar os ácidos gordos à resina alquílica, a razão P/S global da tinta obtida será diferente das duas razões P/S dos óleos isolados.

Por fim, são visíveis os produtos de pirólise obtidos da fase de autoxidação da resina durante a secagem, em especial o ácido azeláico.

5.3 Comparação por colorimetria das tintas antes e após 8 semanas na câmara de fotoenvelhecimento

Nesta secção, apresentam-se os resultados obtidos na análise por colorimetria efetuadas durante os ensaios de fotoenvelhecimento realizados, tentando-se perceber se houve alterações na cor das tintas durante o envelhecimento, e para isso utilizou-se a escala de cor CIELAB ($L^*a^*b^*$).

Na Fig. 5-46, apresenta-se uma imagem das tintas após a 1ª semana de envelhecimento e a após a 8ª semana de envelhecimento. Na Tabela 27 encontra-se a variação dos dados colorimétricos das onze tintas, antes, durante e no fim das oito semanas de fotoenvelhecimento.



Fig. 5-46 - Fotografia das onze tintas após a 1ª semana de fotoenvelhecimento (em cima) e após a 8ª semana de envelhecimento (em baixo). (da esquerda para direita: WN644, WN538, WN263, WN331, WN137, WN730, WN603, WN522, WN552, WN514 e WN680)

A observação visual feita com base na fotografia revela que não há mudanças evidentes na cor. Olhando com mais atenção nota-se um ligeiro escurecimento na maioria das tintas, ao passo que a tinta **WN644** (branco de titânio) ficou com um tom mais claro. Nota-se ainda que a tinta **WN263** (azul ultramarino) se parece tornar mais azul progressivamente, o vermelhão tende tornar-se roseado, devido a possível desvio para o azul também.

Tabela 27 - Variação dos dados colorimétricos na escala CIELAB ao longo de 8 semanas, de todas as onze tintas WN644, WN137, WN263, WN331, WN552, WN538, WN514, WN522, WN603, WN730 e WN680.

| WN644 Branco Titânio | L* | a* | b* | WN137 Azul cerúleo | L* | a* | b* |
|---|-----------|-----------|-----------|--|-----------|-----------|-----------|
| Sem envelhecimento | 93,01 | -1,30 | 2,26 | Sem envelhecimento | 43,59 | -14,64 | -26,80 |
| 1ª Semana | 94,49 | -0,77 | 1,31 | 1ª Semana | 44,78 | -12,83 | -29,25 |
| 2ª Semana | 95,06 | -0,61 | 1,25 | 2ª Semana | 43,83 | -12,08 | -28,23 |
| 3ª Semana | 96,22 | -0,73 | 1,45 | 3ª Semana | 44,75 | -13,13 | -29,78 |
| 4ª Semana | 96,84 | -0,66 | 1,33 | 4ª Semana | 44,18 | -13,21 | -30,26 |
| 5ª Semana | 95,41 | -0,66 | 1,26 | 5ª Semana | 44,32 | -11,79 | -28,07 |
| 6ª Semana | 98,05 | -0,77 | 1,80 | 6ª Semana | 45,49 | -11,97 | -27,67 |
| 7ª Semana | 96,03 | -0,64 | 1,36 | 7ª Semana | 43,77 | -12,07 | -28,28 |
| 8ª Semana | 95,00 | -0,55 | 1,78 | 8ª Semana | 44,30 | -12,91 | -30,74 |
| WN263 Azul Ultramarino | L* | a* | b* | WN331 Negro de Marfim | L* | a* | b* |
| Sem envelhecimento | 55,38 | 6,79 | -16,70 | Sem envelhecimento | 24,72 | 0,28 | -0,21 |
| 1ª Semana | 25,00 | 3,95 | -10,52 | 1ª Semana | 25,12 | -0,12 | 0,16 |
| 2ª Semana | 23,41 | 4,76 | -12,05 | 2ª Semana | 23,73 | 0,11 | 0,01 |
| 3ª Semana | 22,19 | 4,97 | -12,49 | 3ª Semana | 23,82 | 0,07 | 0,20 |
| 4ª Semana | 21,35 | 5,31 | -13,28 | 4ª Semana | 22,62 | 0,12 | -0,05 |
| 5ª Semana | 22,80 | 5,77 | -15,51 | 5ª Semana | 24,80 | 0,15 | -0,23 |
| 6ª Semana | 24,92 | 0,66 | -15,66 | 6ª Semana | 25,31 | 0,16 | -0,25 |
| 7ª Semana | 24,08 | 12,55 | -32,61 | 7ª Semana | 23,55 | -0,01 | -0,42 |
| 8ª Semana | 24,13 | 13,26 | -35,63 | 8ª Semana | 23,17 | 0,14 | -0,05 |
| WN552 Siena Natural | L* | a* | b* | WN538 Azul da Prússia | L* | a* | b* |
| Sem envelhecimento | 40,69 | 14,18 | 21,42 | Sem envelhecimento | 25,37 | -0,75 | -2,41 |
| 1ª Semana | 40,48 | 13,46 | 21,50 | 1ª Semana | 20,30 | -0,04 | -3,94 |
| 2ª Semana | 39,28 | 13,62 | 21,50 | 2ª Semana | 20,00 | 0,20 | -3,41 |
| 3ª Semana | 40,54 | 14,28 | 22,84 | 3ª Semana | 18,99 | -0,30 | -3,58 |
| 4ª Semana | 39,38 | 13,64 | 21,50 | 4ª Semana | 18,70 | 0,49 | -3,81 |
| 5ª Semana | 41,09 | 12,64 | 19,45 | 5ª Semana | 21,24 | 0,72 | -3,01 |
| 6ª Semana | 42,03 | 12,82 | 19,18 | 6ª Semana | 21,31 | 0,88 | -3,33 |
| 7ª Semana | 40,03 | 12,49 | 18,74 | 7ª Semana | 20,44 | 0,73 | -2,98 |
| 8ª Semana | 39,72 | 13,53 | 20,31 | 8ª Semana | 20,78 | 0,88 | -1,99 |
| WN514 Azul Ftalo | L* | a* | b* | WN522 Verde Ftalo | L* | a* | b* |
| Sem envelhecimento | 23,75 | 2,50 | -10,72 | Sem envelhecimento | 27,40 | -7,87 | -1,60 |
| 1ª Semana | 23,89 | 2,92 | -11,74 | 1ª Semana | 27,88 | -7,32 | -1,35 |
| 2ª Semana | 23,30 | 2,86 | -11,17 | 2ª Semana | 25,99 | -7,55 | -1,47 |
| 3ª Semana | 23,51 | 2,91 | -11,42 | 3ª Semana | 25,84 | -7,84 | -1,44 |
| 4ª Semana | 24,65 | 2,49 | -10,47 | 4ª Semana | 26,01 | -7,85 | -1,66 |
| 5ª Semana | 26,34 | 2,43 | -9,64 | 5ª Semana | 28,03 | -7,69 | -1,29 |
| 6ª Semana | 28,09 | 2,26 | -8,96 | 6ª Semana | 29,19 | -7,05 | -1,47 |
| 7ª Semana | 24,55 | 2,65 | -10,66 | 7ª Semana | 27,07 | -8,05 | -1,25 |
| 8ª Semana | 23,58 | 2,80 | -11,16 | 8ª Semana | 27,66 | -8,85 | -1,08 |

| WN603 Laca Escarlata | L* | a* | b* | WN730 Amarelo Winsor | L* | a* | b* |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------------------------|-------|-------|-------|
| Sem envelhecimento | 47,55 | 40,49 | 25,55 | Sem envelhecimento | 83,16 | 9,06 | 93,55 |
| 1ª Semana | 44,99 | 44,62 | 31,92 | 1ª Semana | 83,45 | 9,51 | 92,38 |
| 2ª Semana | 43,37 | 44,22 | 31,87 | 2ª Semana | 82,18 | 9,57 | 92,11 |
| 3ª Semana | 44,30 | 43,20 | 30,57 | 3ª Semana | 82,95 | 8,30 | 94,19 |
| 4ª Semana | 43,79 | 44,82 | 31,94 | 4ª Semana | 83,57 | 9,86 | 96,71 |
| 5ª Semana | 44,67 | 41,75 | 28,09 | 5ª Semana | 82,81 | 9,86 | 91,78 |
| 6ª Semana | 45,86 | 43,52 | 28,74 | 6ª Semana | 82,66 | 9,97 | 90,98 |
| 7ª Semana | 43,55 | 44,07 | 30,28 | 7ª Semana | 81,54 | 9,67 | 91,42 |
| 8ª Semana | 43,99 | 43,48 | 29,08 | 8ª Semana | 81,83 | 10,15 | 92,41 |
| WN680 Tom Vermelhão | L* | a* | b* | | | | |
| Sem envelhecimento | 43,41 | 42,81 | 22,38 | | | | |
| 1ª Semana | *N.D | N.D | N.D | | | | |
| 2ª Semana | 42,72 | 45,55 | 24,07 | | | | |
| 3ª Semana | 43,90 | 45,40 | 23,70 | | | | |
| 4ª Semana | 44,12 | 42,61 | 21,69 | | | | |
| 5ª Semana | 44,40 | 41,35 | 20,85 | | | | |
| 6ª Semana | 45,87 | 42,47 | 21,48 | | | | |
| 7ª Semana | 45,02 | 42,77 | 22,09 | | | | |
| 8ª Semana | 44,39 | 40,94 | 21,08 | | | | |

Na Fig. 5-47, encontra-se a representação gráfica da variação da luminosidade das onze tintas, durante 8 semanas de fotoenvelhecimento, e na Fig. 5-48 apresenta-se a representação gráfica da evolução cor das tintas, durante esse período de tempo, na escala CIELAB.

* Para os ensaios de envelhecimento, colou-se, com fita-cola, os filmes a uma plataforma metálica, para que não voassem devido ao fluxo de ar do refrigerador associado à câmara, para controlo térmico. Quando se efetuou o ensaio da 1ª semana da cor tom vermelhão **WN680**, como a placa do filme ficou numa zona inacessível da plataforma para o pequeno aparelho de colorimetria, não foi possível efetuar a medição. Na 2ª semana tentou retirar-se a placa, mas esta partiu-se como verificável na foto da Fig. 5-46, tendo sido possível a partir daí fazer as análises visto que a partir daí foi possível retirar a placa, do canto antes inacessível para o aparelho.

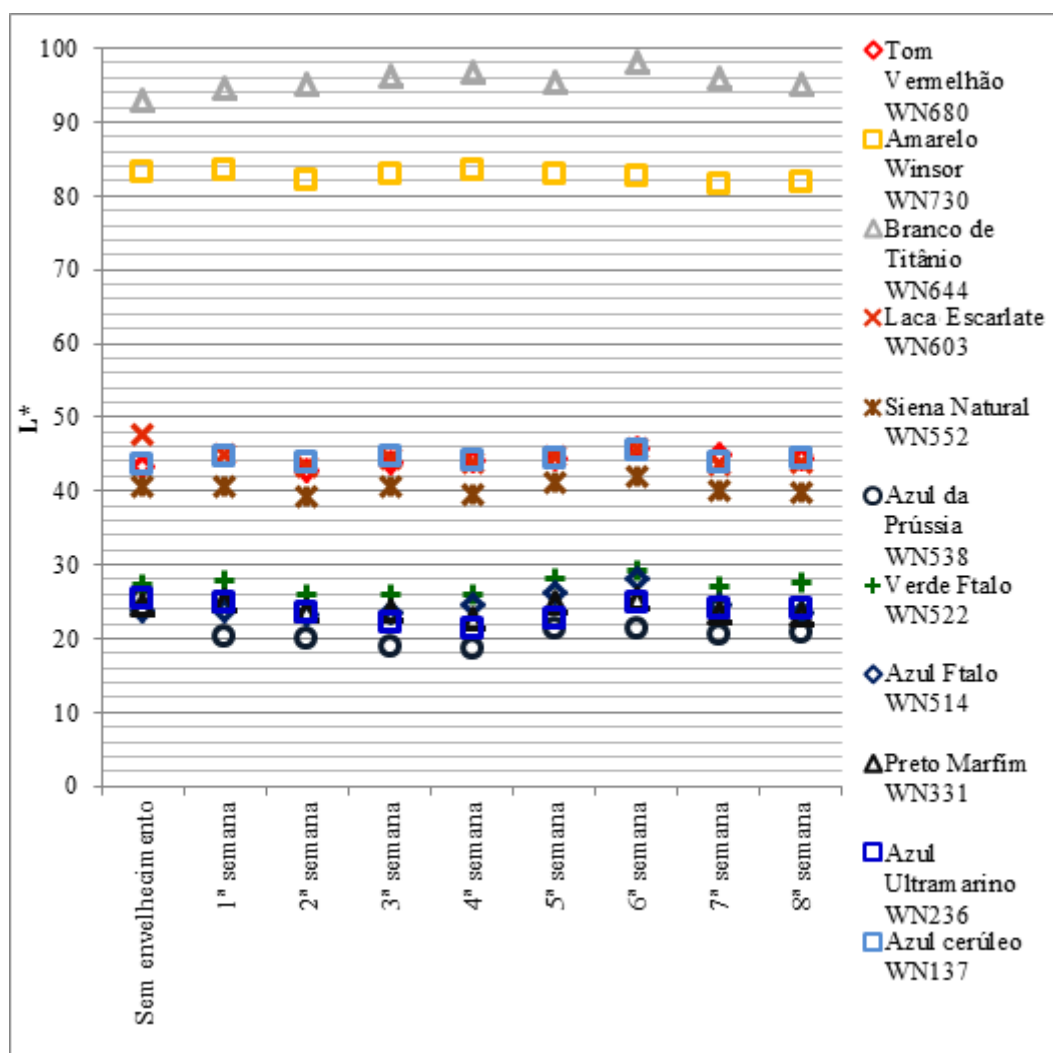


Fig. 5-47 - Representação gráfica da variação da luminosidade após 8 semanas de fotoenvelhecimento.

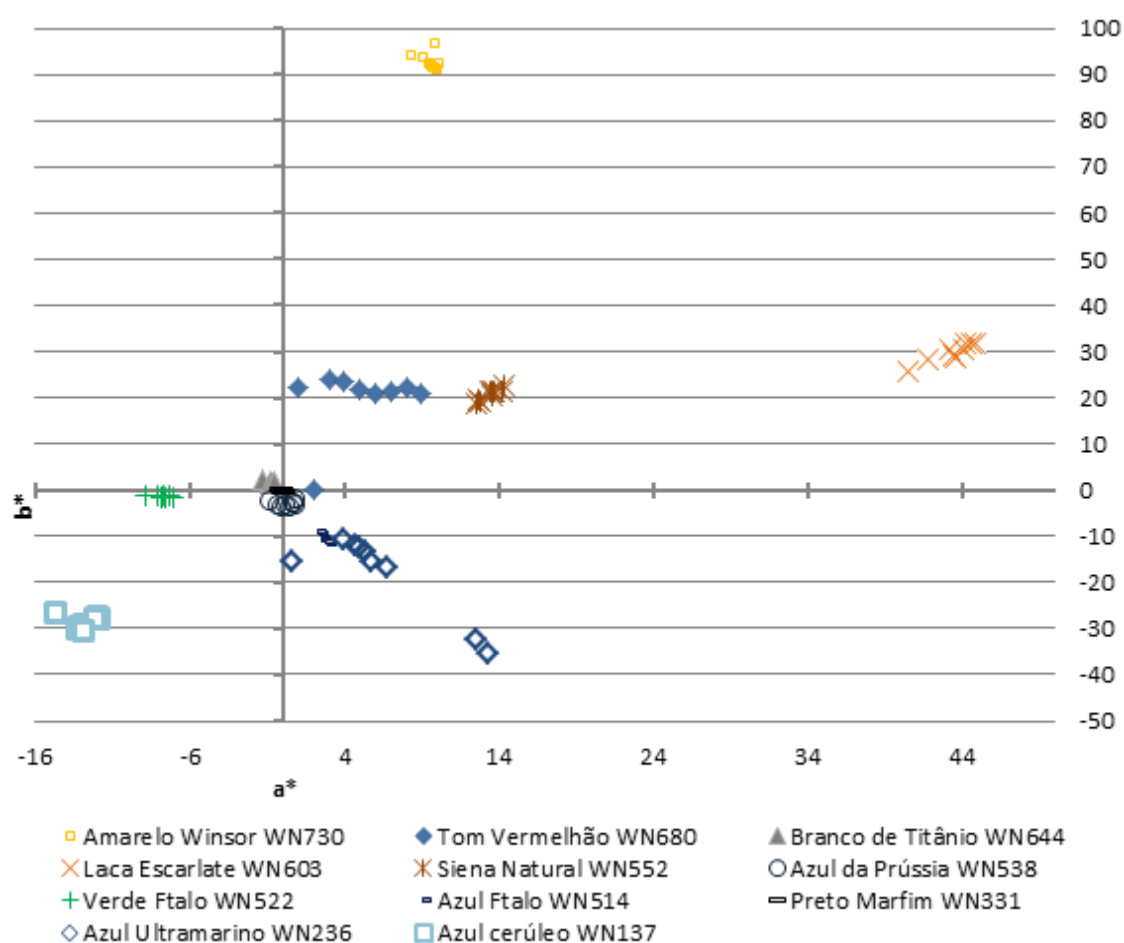


Fig. 5-48 - Representação gráfica em 2D do espaço de cores da escala CIELAB (com eixos adaptados aos dados obtidos) de todas as semanas de envelhecimento das tintas estudadas.

Na tinta **WN644**, é visível uma ligeira tendência, embora algo irregular na variação, do valor da luminosidade para aumentar, ao passo que nos valores de a^* e b^* , não há uma variação constante sempre no mesmo sentido ao longo das oito semanas. Apenas entre o início e a 1ª semana se nota o desvio de ambos os valores para perto da origem do gráfico. A variação irregular de cor entre medições dever-se-á a ligeiras deslocamentos no ponto de medição, além de sujidade que se deposita aleatoriamente durante o armazenamento. Assim após 8 semanas de fotovelhecimento artificial, a tinta **WN644** branco de titânio, tornou-se um pouco mais brilhante sem grandes alterações na cor em si, exceto alguma sujidade que tende a depositar-se no filme, após as 8 semanas.

Em relação à tinta **WN137**, a luminosidade não apresenta variação constante de valor, porém existe uma ligeira tendência a ficar um pouco mais clara, entre o início da exposição e o fim dos ensaios. Em relação à cor, houve um desvio dos valores de a^* para valores menos negativos do mesmo eixo, diminuindo assim a componente verde da tinta. Já no eixo b^* , houve um desvio para valores mais negativos, aumentando assim a componente azul da tinta. Resumindo, a tinta **WN137** azul cerúleo, tornou-se ligeiramente mais azul ao fim de 8 semanas e ligeiramente mais clara.

A tinta **WN263** não apresenta, a nível do parâmetro de luminosidade, uma tendência constante de variação do início ao fim dos ensaios, porém a tinta tende a ficar globalmente menos luminosa. Os parâmetros a^* e b^* são os que mais variam, o valor de a^* reduz progressivamente até à 6ª semana mas a partir daí volta a aumentar, acabando a desviar-se para o vermelho no fim. O valor de b^* varia de modo regular para valores cada vez mais negativos, tornando a tinta visivelmente mais azul, esta variação é visível no espaço de cores na Fig. 5-48.

A tinta **WN331** tem também uma variação irregular no parâmetro de luminosidade, contudo a tendência global desta tinta é de perder luminosidade. Uma nota interessante é perceber que apesar de a tinta ter nome de tinta preta, o azul da Prússia ser claramente mais escuro, tendo um parâmetro de luminosidade mais baixo. A nível de cor, os parâmetros variam irregularmente, mas com tendência de os valores de a^* e b^* , se desviarem da região do vermelho e do verde, respetivamente, para a origem do espaço de cores da escala CIELAB.

Para a **WN552**, o parâmetro de luminosidade tende a diminuir de forma algo irregular, tornando-se ligeiramente mais escuro. Já o parâmetro a^* tende a deslocar-se ligeiramente do vermelho para o centro do referencial do espaço de cores, ao passo que o parâmetro b^* tende a desviar-se também ligeiramente da componente amarela, para o centro do referencial. Isto torna o filme alquílico mais escuro e com um castanho um pouco menos intenso, como se verifica na fotografia.

A tinta **WN538** é nitidamente mais escura que a própria tinta **WN331**, sendo que sem uma variação regular durante as 8 semanas, se nota que há uma tendência de a tinta perder luminosidade, apesar de uma pequena fase de aumento que é contrariada por nova perda de luminosidade, tendendo no fim a ficar mais escura do que no início. O parâmetro a^* tende a variar de pequenos valores negativos (componente verde) para pequeno valor positivos (componente vermelha). Já o parâmetro b^* tende a variar da componente azul (valores negativos) para o centro do referencial, ficando uma cor mais neutra, acabando esta tinta por se aproximar mais da cor preta.

O azul ftalo **WN514**, apesar de não seguir tendência constante, tende a ter um aumento de luminosidade, aproximando-se a sua cor um pouco mais do branco. Já a nível dos parâmetros de cor, o parâmetro a^* tende a não oscilar muito dentro da componente vermelha (positiva), já o parâmetro b^* , sem variação constante regular no sentido de variação, tende globalmente a desviar-se mais para a componente do azul.

O verde ftalo **WN522** varia irregularmente o parâmetro de luminosidade, contudo a tendência em termos globais é de escurecer a tinta. Já a nível de cor o parâmetro a^* tende globalmente a desviar-se ligeiramente mais para a componente verde, enquanto o parâmetro b^* , tende a desviar-se da componente azul, para o centro do referencial. Esta tinta torna-se ligeiramente mais verde no fim das 8 semanas.

A tinta **WN603** segue uma tendência geral para escurecer, reduzindo o parâmetro de luminosidade embora com oscilações face à tinta sem envelhecimento. O parâmetro de cor, a^* tende progressivamente, com oscilações pelo meio, a desviar-se para a região do vermelho, o parâmetro b^* tende a variar tende a varia globalmente, também com oscilações, no sentido de perder um pouco a sua componente amarela. Isto resulta, que da tinta inicial para a 1ª semana, foi visível que a tinta se tornou mais alaranjada (visível pelo aumento súbito da componente amarela e vermelha da tinta), porém a partir da 3ª semana este tom alaranjado, começou gradualmente a ser menos notório, ficando mais avermelhada como a fotografia também documenta.

Já a tinta **WN730**, verifica-se uma diminuição gradual do parâmetro de luminosidade. Já o parâmetro a^* desvia-se um mais para o vermelho, enquanto o parâmetro b^* se desvia um bocado, denotando uma diminuição da componente amarela da tinta, ficando uma tinta ligeiramente menos amarela e menos luminosa.

Na tinta **WN680**, denota-se uma tendência para aumento do parâmetro de luminosidade, ao mesmo tempo o parâmetro a^* desvia-se inicialmente mais para o vermelho, mas no fim das 8 semanas a tendência é perder a componente vermelha. O parâmetro b^* começa originalmente por se deslocar para a componente amarela, contudo a partir da 2ª semana sensivelmente revela-se uma tendência de diminuição da componente amarela. A conjugação destes fatores pode ajudar a perceber a tendência visível na foto, da tinta ficar ligeiramente mais rosada.

Por colorimetria, detetaram-se assim alguns desvios ligeiros nos parâmetros de cor em todas as tintas, sendo que a tinta azul ultramarino e a tinta tom vermelhão foram as duas cores mais afetadas no que diz respeito aos parâmetros de cor, tornando-se a primeira mais azul e a segunda mais rosada. Onde se notam globalmente mais diferenças é no parâmetro de luminosidade, onde algumas tintas se desviam para valores maiores do parâmetro de luminosidade (tornando-se as cores mais claras e luminosas), outras desviam-se para menores valores do parâmetro de luminosidade (tornando-se mais escuras). Pretende-se agora perceber se junto com a cor, se houve mudanças químicas nas estruturas das tintas alquílicas com o fotoenvelhecimento e que pigmentos mais contribuem para o envelhecimento da tinta.

5.4 Análise FTIR e Py-GC-MS das tintas envelhecidas

5.4.1 Tinta WN644 – Branco de Titânio

Começando a análise das tintas durante e após fotoenvelhecimento, é de referir que devido a uma avaria no detetor MCT, não foi possível obter os espectros FTIR- μ S da 8ª semana. Para a 8ª semana serão usados apenas os dados Py-GC-MS e FTIR *in situ*, onde se perceberá quais as diferenças reais entre as duas técnicas FTIR.

Na Fig. 5-49, estão representados os espectros IV obtidos por FTIR- μ S, da tinta **WN644** antes, durante e após envelhecimento. No espectro, verifica-se um alargar da banda atribuída ao alongamento das ligações dos carbonilos (1733 cm^{-1}) e o alargar e intensificar das vibrações de alongamento dos grupos hidroxilos ($3200\text{ a }3500\text{ cm}^{-1}$), tal como demonstra o aumento das áreas destas bandas, associado a reações de degradação que levam à formação de espécies com grupos álcool e carbonilo.¹⁸

Nota-se ainda um ligeiro aumento da intensidade relativa nas bandas de elongação $C=C$ dos anéis aromáticos, a 1578 e 1598 cm^{-1} .

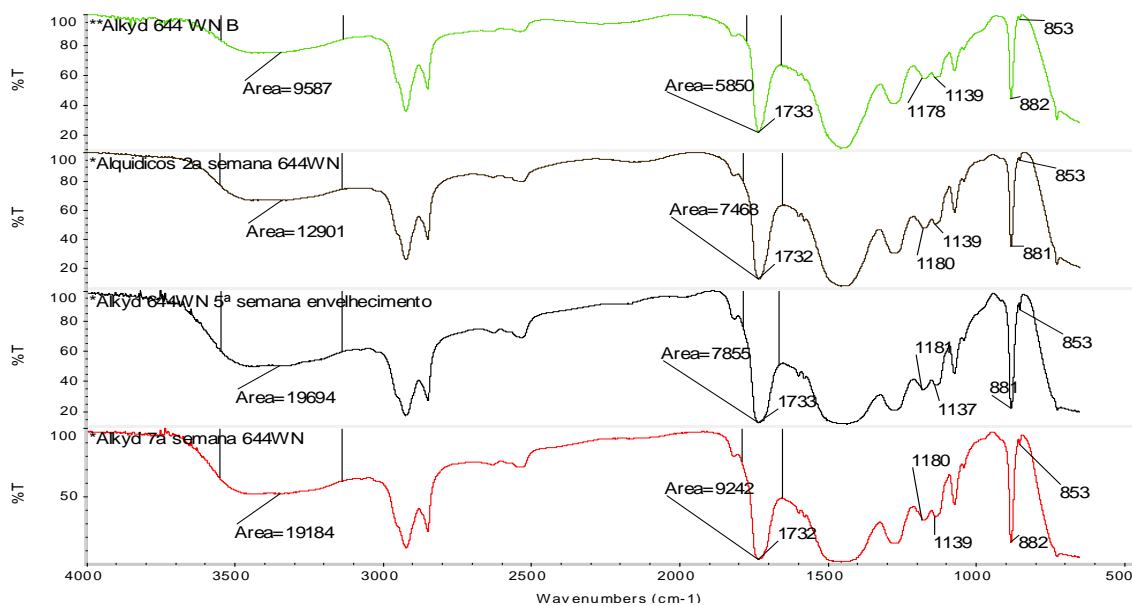


Fig. 5-49 - Espectros FTIR- μ S, da tinta WN644 no início e após a 2ª, a 5ª e a 7ª semana de envelhecimento.

Os ensaios de FTIR *in situ*, no início e após a 2ª, 5ª e 8ª semana de envelhecimento Fig. 5-50 revelam o alargamento da banda dos carbonilos.

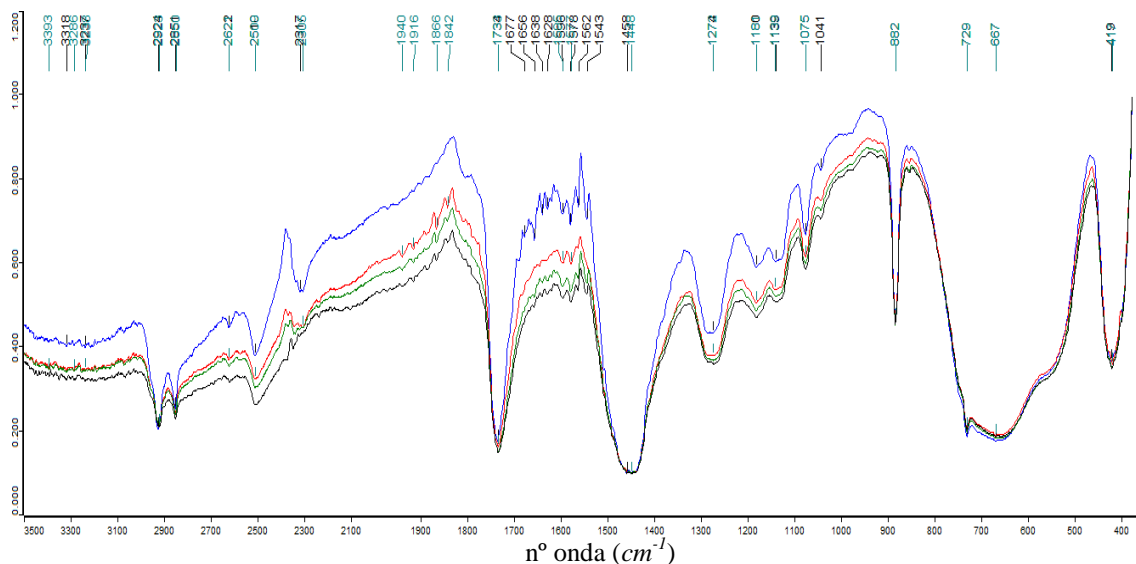


Fig. 5-50 - Ensaios de FTIR *in situ* em transmitância da tinta WN644, no início (azul) e após a 2ª semana (vermelho), 5ª semana (verde) e 8ª semana (preto) de envelhecimento.

Na Fig. 5-51, encontramos os pirogramas antes e após as 8 semanas de fotoenvelhecimento e as tabelas das proporções ou percentagem face ao total de cada um dos principais componentes da resina alquílica (ácido polibásico, álcool polihídrico e ácidos gordos), antes e depois das 8 semanas.

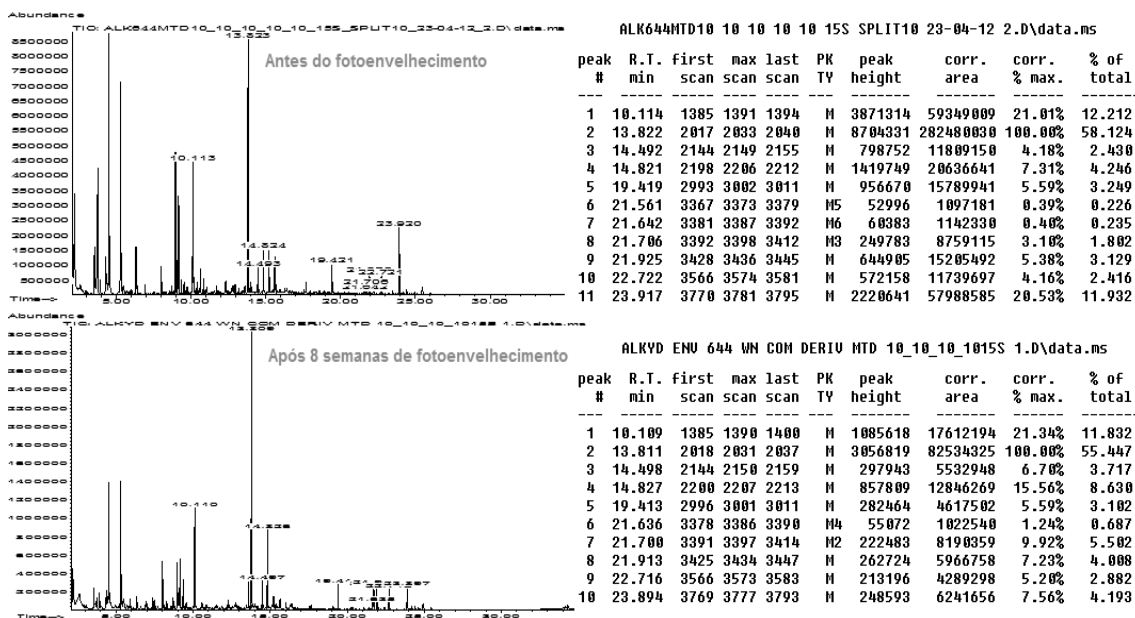


Fig. 5-51 - Pirogramas obtido por THM-GC-MS e tabelas de percentagem face ao total de cada um dos componentes da resina alquílica da tinta WN644 antes e após as 8 semanas de envelhecimento.

Recorrendo à percentagem de cada componente presente na tinta, face aos outros, é possível verificar que, apesar de o ácido dibásico e o álcool polihídrico se manterem como no início, no fim de 8 semanas tende-se a formar mais tetrametilpentaeritritol do que no início (22,716 min). Recorrendo à razão ácido azelaico/ácido palmítico (A/P) é possível observar que esta varia de 1,31 para 3, Este facto pode explicar-se através do aumento da proporção de ácido azelaico na tinta, produto proveniente em especial da clivagem oxidativa das olefinas polinsaturadas dos ácidos gordos.

Além do grande aumento da proporção do ácido azelaico, houve ainda o desaparecimento do isómero do ácido oleico que elui aos 21,561 min.

A diminuição do valor médio da razão P/S de $1,1 \pm 0,25$ para $0,79 \pm 0,04$ é muito acentuada, estando associado à maior tendência do ácido palmítico para sublimar face ao ácido esteárico.

A partir da proporção dos principais componentes metilados da resina alquídica metilados (dimetilortoftalato + tetrametilpentaeritritol) face aos componentes detetados da componente óleo, é possível verificar que a componente alquídica da resina constitui mais de 70% da proporção total, este dado indica que o polímero alquídico modificado por óleo é curto em óleo, estes alquídicos tem menor cadeia alifática, tendo menos ligações cruzadas, pelo que demoram mais tempo a secar, mas por outro lado, com o tempo sofrem menos reação de oxidação do que alquídicos longos em óleo.

O aumento do ácido azeláico estará relacionado com uma alteração notória a nível mecânico da tinta. Não foi possível fazer ensaios mecânicos rigorosos, por causa dos filmes de tinta serem relativamente finos. Contudo, a amostragem da tinta, para as análises por FTIR- μ S ou THM-GC-MS, permitiu testar a consistência da tinta e a sua tendência em estilhaçar com a aplicação da ponta de um bisturi no filme de tinta. Verificou-se, assim, que a tinta **WN644**, após 8 semanas de envelhecimento, tende a estilhaçar quando se exerce uma pequena pressão com o bisturi, o que não ocorre no início. Esta tendência é mais notória na 5^a/6^a semanas, em que não se conseguem tão facilmente amostras sem que se fragmentem em vários pequenos pedaços

Este facto deve-se à formação de ligações cruzadas por autooxidação dos ácidos gordos, processo de onde resultam os ácidos dicarboxílicos como o ácido azeláico, que endurecem a resina alquídica, aumentando a sua Tg, tornando o filme de tinta mais quebradiço. A este fator soma-se o efeito fotocatalítico da anatase (uma das fases do TiO₂) que em tintas com uma base de óleo acelera a ação da luz com a resina, acelerando o processo de criação de radicais peróxido, compensando negativamente o efeito benéfico do rutilo no aumento da estabilidade UV das tintas⁵⁰.

5.4.2 Tinta WN137 – Azul Cerúleo

Na Fig. 5-52 encontram-se os espectros obtidos por FTIR- μ S, da tinta **WN137**, no início e após 2, 5 e 7 semanas de envelhecimento. Volta a notar-se o alargamento das bandas referentes às elongações C=O dos carbonilos e a tendência para o alargamento da banda entre 3200 e 3500 cm⁻¹, atribuídos à formação de novas espécies com grupos carbonilo (como ácidos carboxílicos) e hidroxilo, respetivamente, derivados da degradação oxidativa da resina alquídica.

Aqui verifica-se contudo, que a banda a $\approx 1810\text{ cm}^{-1}$ começa a ficar menos evidente, progressivamente, entre o início e a 8ª semana de envelhecimento.

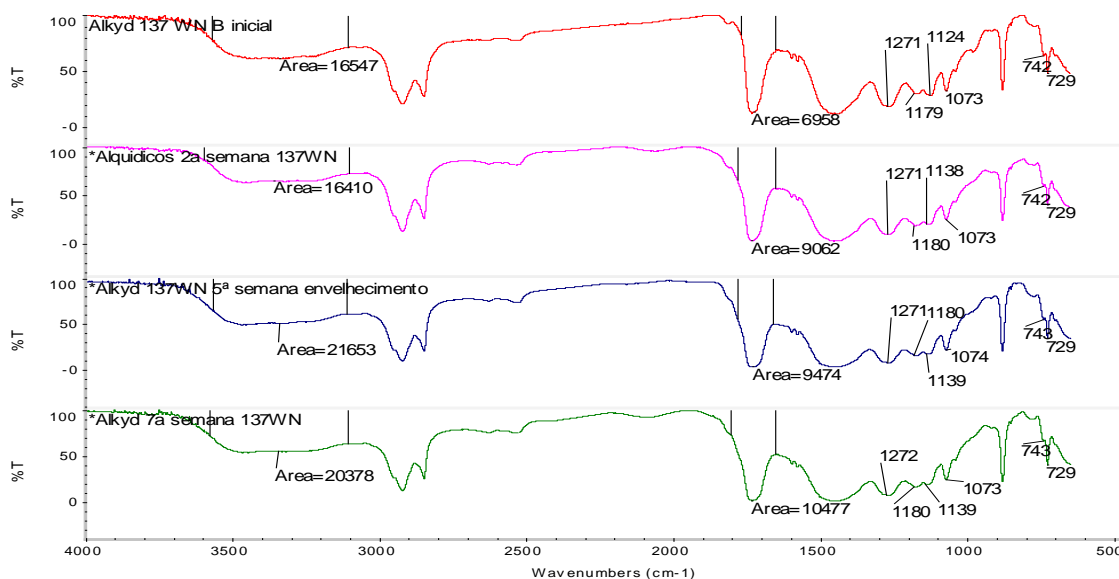


Fig. 5-52 - Espectros FTIR- μ S, da tinta WN137 no início e após a 2ª, a 5ª e a 7ª semana de envelhecimento.

Na Fig. 5-53, encontram-se os espectros FTIR *in situ* para a tinta inicial e após 2, 5 e 8 semanas de envelhecimento. Os resultados revelam o alargamento da banda do carbonilo, devido à formação de novas espécies com grupos deste tipo.

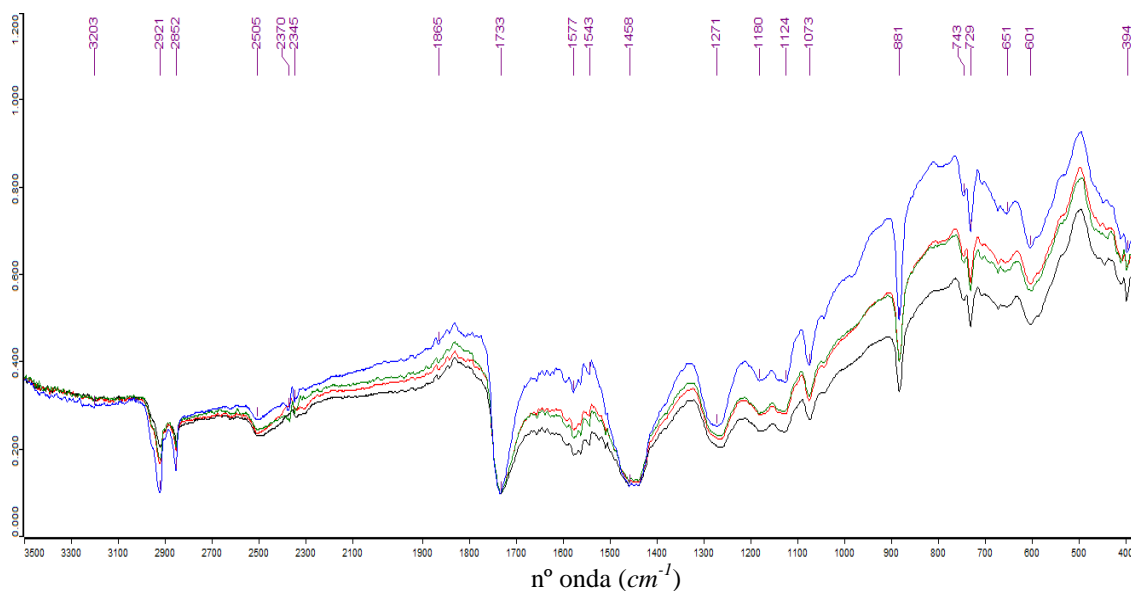


Fig. 5-53 - Ensaio de FTIR *in situ* em transmitância da tinta WN137, no início (azul) e após a 2ª (vermelho), 5ª (verde) e 8ª semanas (preto) de envelhecimento.

Na Fig. 5-54, encontramos os pirogramas e as tabelas das proporções ou percentagens face ao total de cada um dos principais componentes da resina alquílica da tinta **WN137**, antes e após as 8 semanas de fotoenvelhecimento. Na análise por THM-GC-MS, verifica-se mais uma vez o aumento da percentagem dos ácidos dicarboxílicos, provenientes da clivagem oxidativa das duplas ligações das cadeias insaturadas dos ácidos gordos e da degradação oxidativa de ácidos gordos saturados. Em especial, ao mesmo tempo que se verifica o aumento da proporção do ácido azelaico, ocorre a diminuição da proporção de ácido palmítico, provavelmente devido à formação de ácido palmítico livre, através de um mecanismo de hidrólise, durante o envelhecimento, e sua subsequente sublimação, e ainda se pode verificar desaparecimento do isómero 9-octadecenóico do ácido oleico e a diminuição da proporção do isómero 10-octadecenóico.

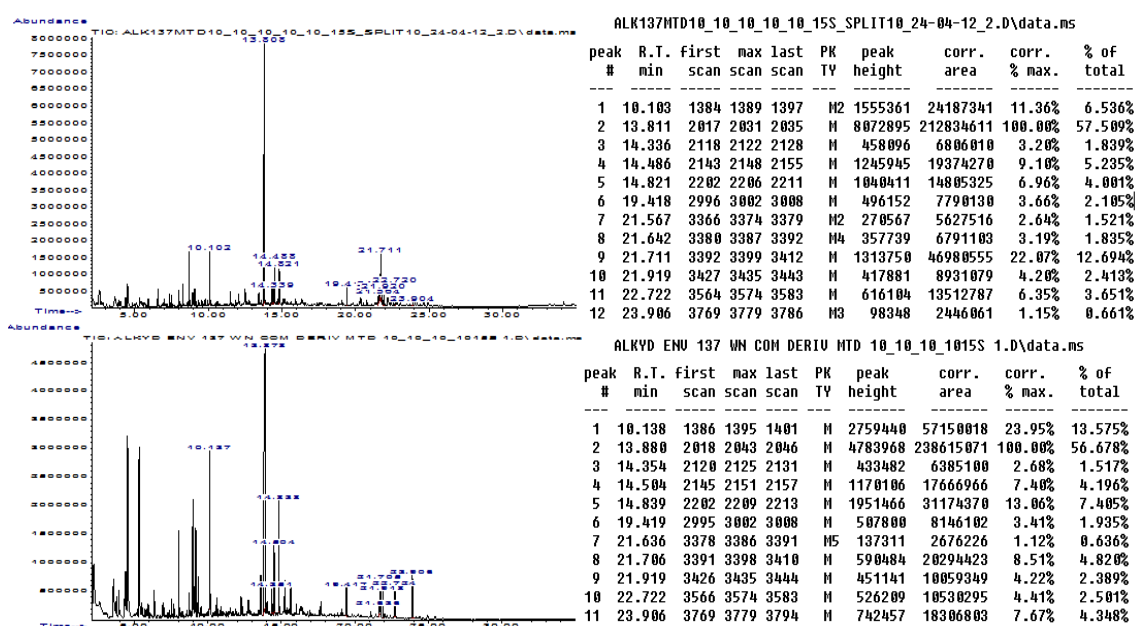


Fig. 5-54 - Pirogramas obtido por THM-GC-MS e tabelas de percentagem face ao total de cada um dos componentes da resina alquílica da tinta **WN137** antes e após as 8 semanas de envelhecimento.

Verifica-se também que a razão A/P aumentou de 1,90 para 3,83, ao passo que a razão P/S se reduziu de um valor médio de $1,27 \pm 0,04$ para $0,71 \pm 0,10$.

Em relação à resina não se verificam alterações, com a presença ainda do dimetilortoftalato, dimetilisofthalato e dimetiltereftalato como ésteres metílico dos ácidos dibásicos para a obtenção da resina e o pentaeritritol como o álcool polihídrico utilizado. A proporção da componente alquílica, face à componente de ácidos gordos na resina é mais uma vez superior a 70%, volta a colocar o polímero alquílico modificado por óleo como curto em óleo.

Associado à formação de ácidos dicarboxílicos conducentes à formação de ligações cruzadas no aglutinante da tinta e a um aumento da Tg observou-se que a tinta se torna dura e quebradiça, quando se exerce pressão com a ponta do bisturi.

5.4.3 Tinta WN263 – Azul Ultramarino

Na Fig. 5-55, encontram-se os espectros FTIR- μ S, da tinta **WN263** no início e após, 2, 5 e 7 semanas de envelhecimento, onde se verifica a tendência geral de alargamento da banda dos hidroxilos e dos carbonilos, devido à formação de novas espécies com ácidos carboxílicos, como aconteceu noutras tintas.

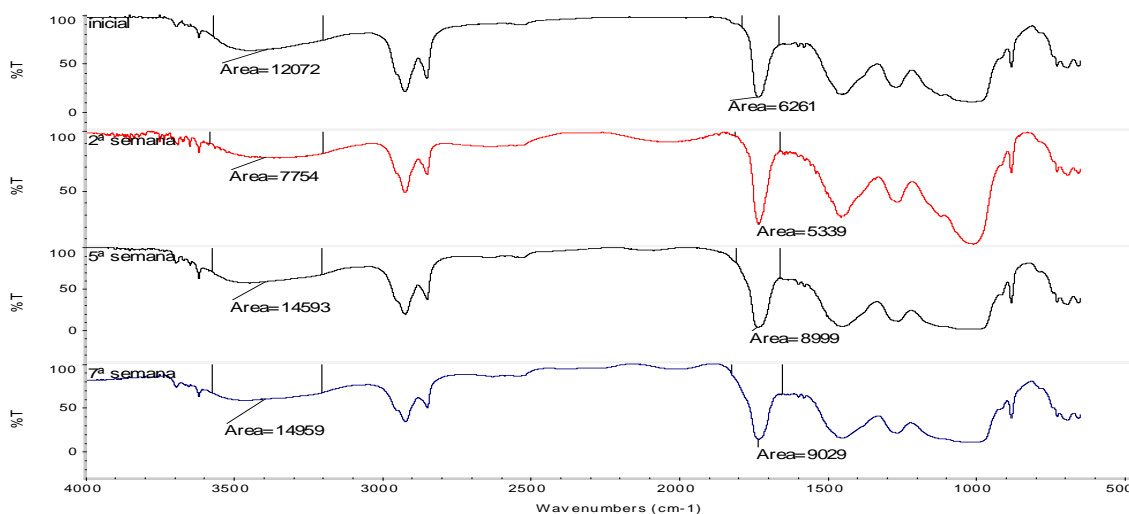


Fig. 5-55 - Espectros FTIR- μ S, da tinta WN263 no início e após a 2ª, a 5ª e a 7ª semana de envelhecimento.

Na Fig. 5-56, apresentam-se os espectros por FTIR *in situ* para a tinta inicial e após 2, 5 e 8 semanas de envelhecimento, onde se verifica o aumento da intensidade da banda dos carbonilos pelo aumento de espécies com grupos ácido carboxílico.

As bandas de elongação CH em alcanos apresentam uma intensidade relativa inferior, na 5ª semana e na 8ª semana, começando a confundir-se com o ruído na linha de base.

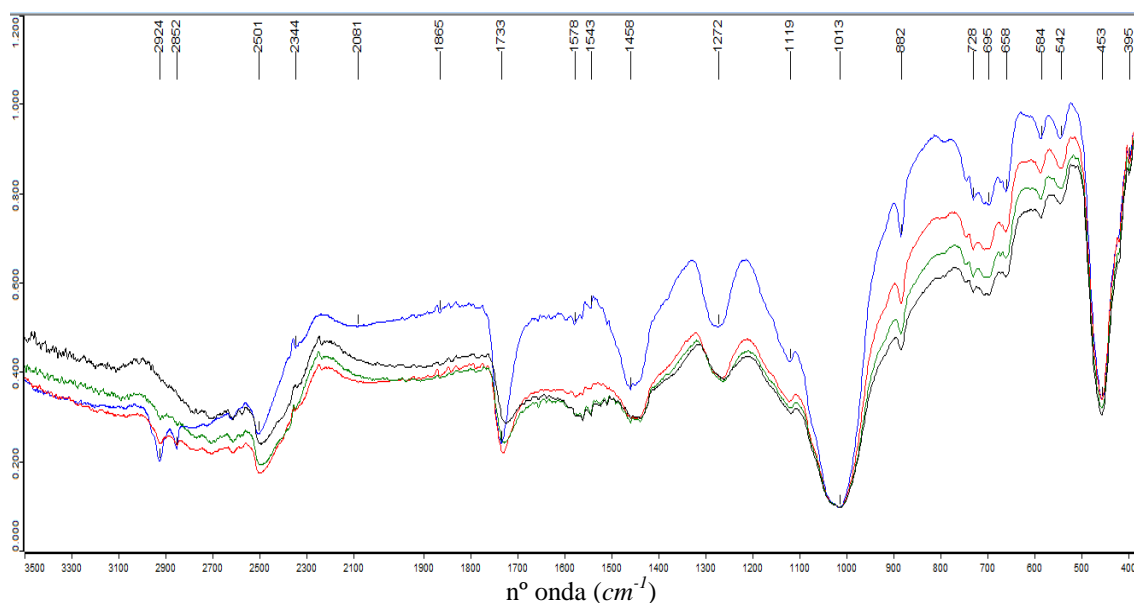


Fig. 5-56 - Ensaio de FTIR *in situ* em transmitância da tinta WN263, no início (azul) e após a 2^a (vermelho), 5^a (verde) e 8^a semanas (preto) de envelhecimento.

Na Fig. 3-57, encontramos os pirogramas e as tabelas das proporções de cada componente da resina alquídica da tinta **WN263** antes e após as 8 semanas de fotoenvelhecimento. A análise por THM-GC-MS da tinta envelhecida revela que a rede polimérica alquídica não apresenta grandes perdas a nível de proporção dos ácidos dibásicos, nem do álcool polihídrico que constituem esta tinta. Contudo, ocorre a diminuição da proporção do ácido azeláico face ao total dos componentes da resina.

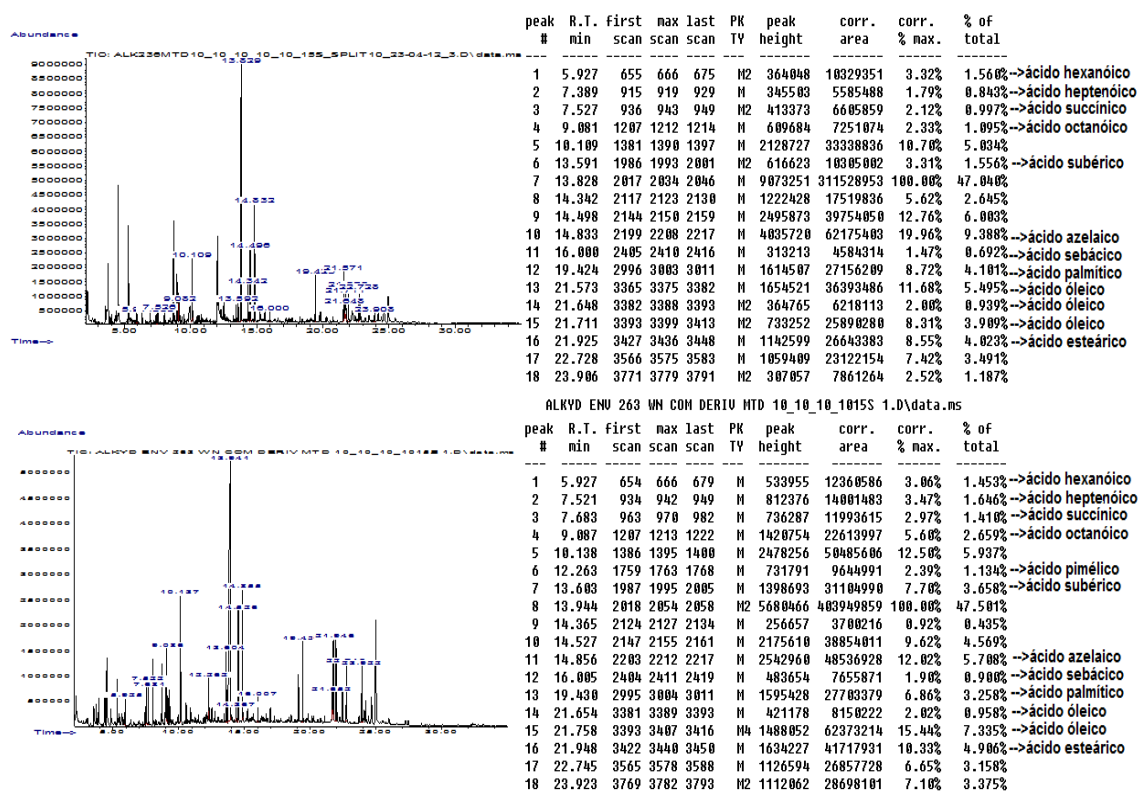


Fig. 5-57 - Pirogramas obtido por THM-GC-MS e tabelas de percentagem face ao total de cada um dos componentes da resina alquílica da tinta WN263 antes e após as 8 semanas de envelhecimento.

Ocorreu a diminuição da percentagem de ácido azelaico, ácido palmítico e do ácido oleico (em especial o desaparecimento do isómero 9-octadecenóico). Com a diminuição do ácido palmítico e azelaico, ocorre a diminuição da razão A/P de 2,29 para 1,75 e da razão P/S de 1,24 para 0,66. A proporção de azelaico face ao total diminuiu em termos relativos de 9,3 para 5,7 %, face ao total da resina. Verificando a proporção da componente alquílica face à componente de ácidos gordos no total da tinta, verifica-se que esta constitui cerca de 60% do total da resina, assim o polímero alquíldico será curto em óleo, mas ao contrário de outras tintas, o polímero estará na fronteira entre os alquíldicos médios e curtos em óleo.

Contudo nesta tinta, verifica-se uma acentuada formação de ácidos carboxílicos e dicarboxílicos de mais baixa massa molecular, como o ácido heptanodióico (ou ácido pimélico) com uma percentagem face ao total de 1,13% (quando no início nem sequer era detetável); surge o ácido octanodióico (ou subérico) que aumentou a sua percentagem face ao total de 1,56% para 3,66 %; surge também o aumento da percentagem do ácido decanodióico (ácido sebácico) de 0,69 para 0,9 %, ao qual ainda se junta o aumento do ácido octanóico de 1,10 para 2,66 % e do ácido heptanóico de 0,84 para 1,65 %.

Em tintas com pigmento azul ultramarino, quando a tinta é sujeita a fotoenvelhecimento, a estrutura do pigmento aluminosilicatada com estrutura cristalina baseada na sodalite, ver Fig. 5-6, é fragmentada nas suas estruturas zeolíticas que o compõem, que quando são libertadas funcionam como catalisadores para o processo de *cracking* dos ácidos gordos saturados em fragmentos mais pequenos⁵¹, justificando-se assim este aumento da proporção relativa destes componentes, face ao que acontece noutras tintas. Este fator, associado a um maior número de ácidos gordos para formação de ligações cruzadas, face a outras tintas, e à degradação da rede estrutural dos pigmentos ajudam a entender-se que a tinta apresente um o tom mais azulado e mais claro e o seu comportamento quebradiço na 8ª semana.

5.4.4 Tinta WN331 – Negro de Marfim

Os espectros obtidos por FTIR- μ S, da tinta **WN331** no início e após, 2, 5 e 7 semanas de envelhecimento Fig. 5-58, revelam o alargamento da banda dos carbonilos e da banda do hidroxilo, devido à formação de novas espécies com grupos ácidos carboxílicos.

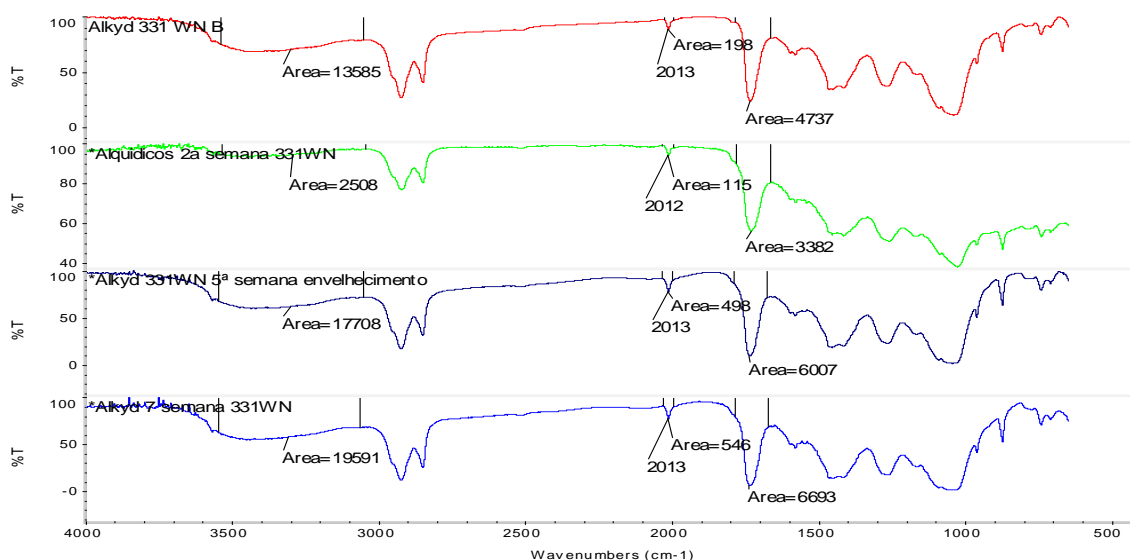


Fig. 5-58 - Espectros FTIR- μ S, da tinta WN331 no início e após a 2ª, a 5ª e a 7ª semana de envelhecimento.

A área da banda a $\approx 2013\text{ cm}^{-1}$ atribuída à degradação de componentes do osso, aumenta com o que revela que ocorreu degradação dessas componentes com o fotoenvelhecimento. Na Fig. 5-59 a técnica FTIR *in situ* mostra a tendência das bandas dos carbonilos para alargarem, assim como o intensificar da banda a $\approx 602\text{ cm}^{-1}$, associado à deformação dos grupos fosfatos.

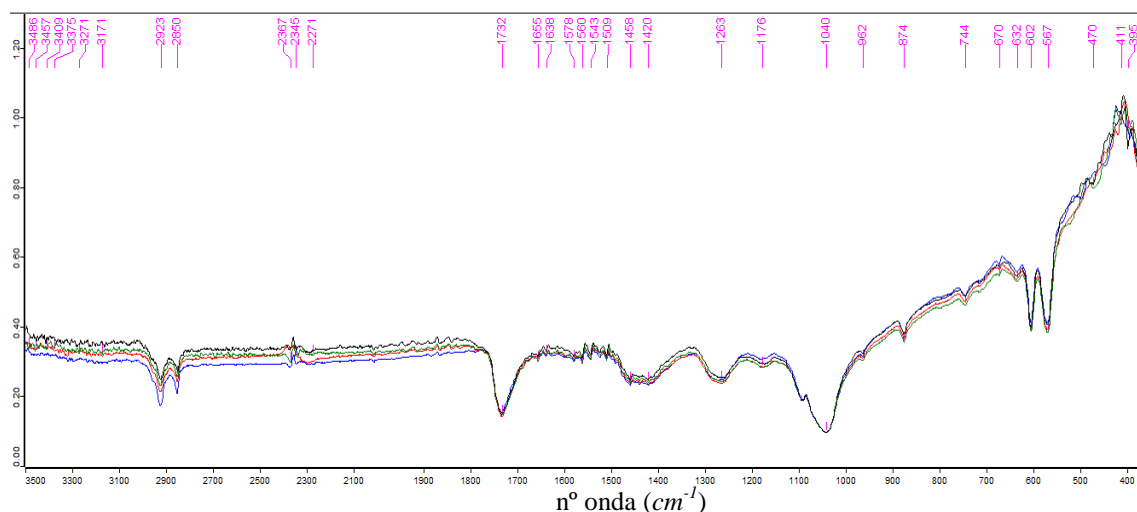


Fig. 5-59 - Ensaios de FTIR *in situ* em transmitância da tinta WN331, no início (azul) e após a 2ª (vermelho), 5ª (verde) e 8ª semanas (preto) de envelhecimento.

Na Fig. 5-60, apresenta-se o pirograma obtido por THM-GC-MS e as tabelas das proporções de cada componente da resina alquídica, verificando-se que as percentagens dos ácidos dibásicos e álcool polihídrico não sofreram grandes alterações. As maiores mudanças são, o aumento da percentagem de ácido sebácico e azeláico. Em contraste, verifica-se a diminuição da percentagem do ácido palmítico e do isómero 9-octadecenóico do ácido oleico. Neste caso a maior percentagem relativa deste isómero, face a outras tintas, fez com que este não desaparecesse na tinta envelhecida. A razão A/P aumentou de 1,06 para 2,63. Já a razão P/S alterou de $1,14 \pm 0,12$ para $1,07 \pm 0,04$. O componente alquídico constitui cerca de 70% da tinta, ou seja contém apenas 30% em óleo, isto coloca a resina como curta em óleo.

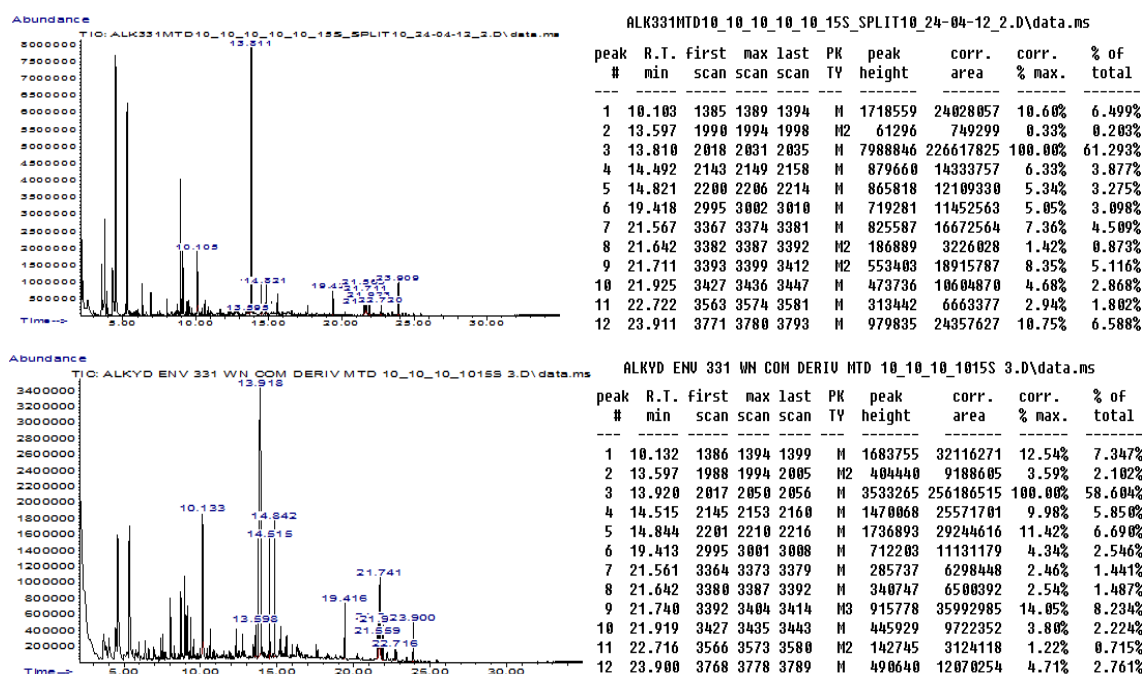


Fig. 5-60 - Pirogramas obtido por THM-GC-MS e tabelas de percentagem face ao total de cada um dos componentes da resina alquídica da tinta WN331 antes e após as 8 semanas de envelhecimento.

A alteração na percentagem de ácidos dicarboxílicos indica a continuação dos processos de oxidação, que leva também à formação de mais ligações cruzadas que aumentam a Tg da resina e a tornaram um pouco mais dura. Quanto a Tg aumenta em demasia por causa do excesso de ligações cruzadas, a tinta torna-se mais quebradiça face ao que ocorre antes do envelhecimento.

5.4.5 Tinta WN552 – Siena Natural

Na Fig. 5-61, encontram-se os espectros obtidos por FTIR- μ S da tinta **WN552**, no início e após, 2, 5 e 7 semanas de envelhecimento.

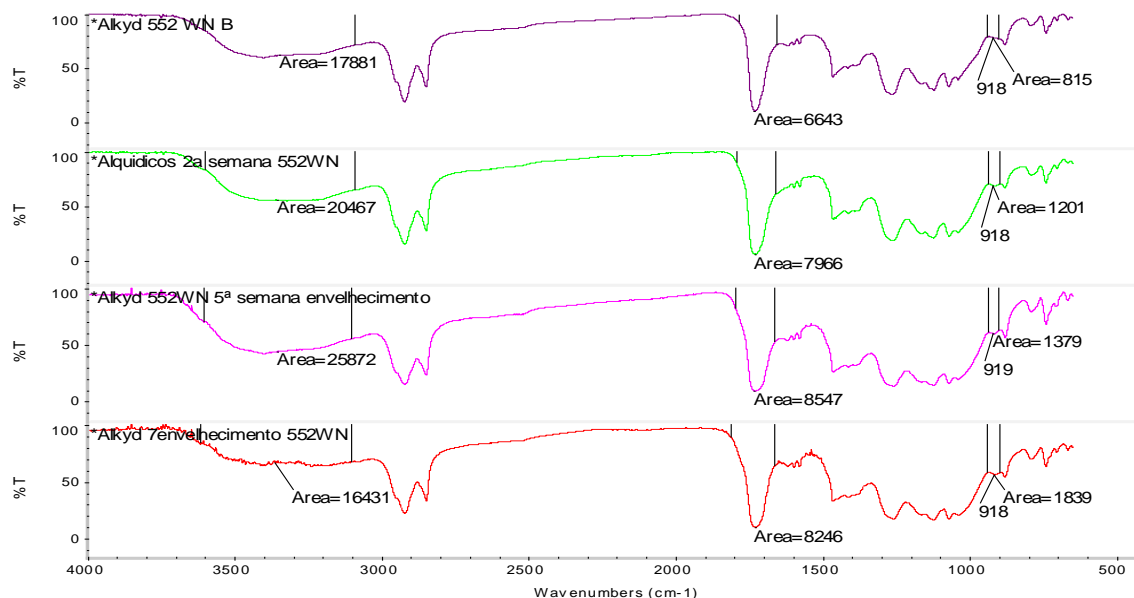


Fig. 5-61 - Espectros FTIR- μ S, da tinta WN552 no início e após a 2ª, a 5ª e a 7ª semana de envelhecimento.

Nestes espectros, verifica-se o alargamento da banda do carbonilo e da banda dos grupos hidroxilos, além de um ligeiro aumento de intensidade relativa da banda a $\approx 918\text{ cm}^{-1}$, associada a deformações **OH** em ácidos carboxílicos ligados por pontes de hidrogénio, o que revela a formação de novas espécies com grupos ácidos carboxílicos.

Na Fig. 5-62, a técnica FTIR *in situ* mostra também a tendência das bandas dos carbonilos para alargarem, assim como do intensificar da banda a $\approx 918\text{ cm}^{-1}$, associado à deformação **OH** em grupos ácido carboxílico ligados por pontes de hidrogénio, revelando um maior número de espécies com grupos funcionais desse tipo, resultado da degradação oxidativa.

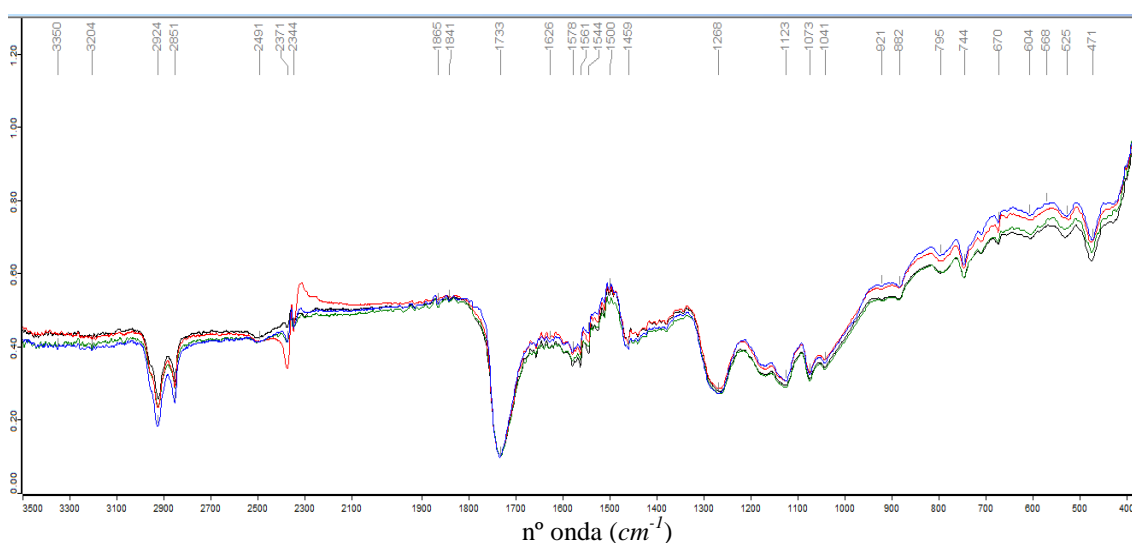


Fig. 5-62 - Ensaio de FTIR *in situ* em transmitância da tinta WN552, no início (azul) e após a 2^a (vermelho), 5^a (verde) e 8^a semanas (preto) de envelhecimento.

Os resultados obtidos por THM-GC-MS (Fig. 5-63) revelam que o álcool polihídrico e o ácido dibásico, apesar de alteradas proporções na globalidade da tinta, continuam sem mudanças que justifiquem grande destaque. Verifica-se o aumento da percentagem dos ácidos: subérico, azelaico e sebáico face aos outros componentes da resina, devido essencialmente à clivagem oxidativa do ácido oleico (com especial diminuição dos isómeros 9-octadecenoico e 12-octadecenoico), do ácido linoleico e do ácido hidroxiesteárico. A razão A/P reduziu de 3,60 para 2,82.

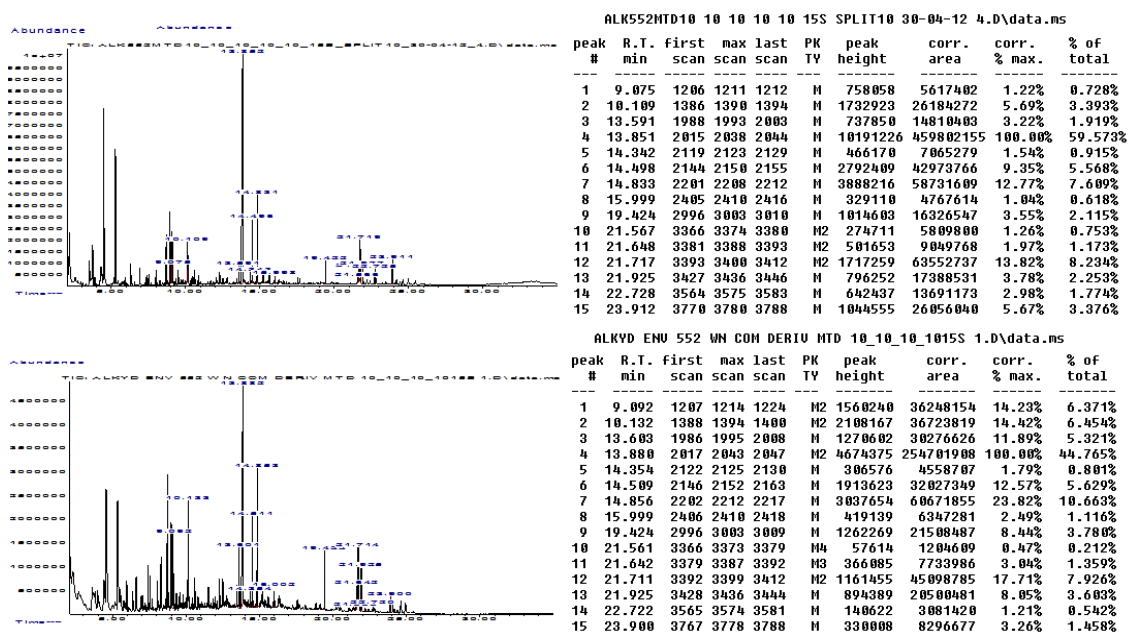


Fig. 5-63 - Pirogramas obtido por THM-GC-MS e tabelas de percentagem face ao total de cada um dos componentes da resina alquílica da tinta WN552 antes e após as 8 semanas de envelhecimento.

Nesta tinta, verifica-se que a componente alquílica da tinta constitui mais de 60% da tinta, ao contrário da componente óleo que por consequência constitui menos de 40% do total da tinta, isto classifica o polímero alquílico modificado por óleo como curto em óleo. Juntando este fator ao aumento da percentagem dos ácidos dicarboxílicos, resultantes da autoxidação de onde são produzidas ligações cruzadas, que aumentam a Tg da tinta alquílica tornando-a rígida e quebradiça ajudam a perceber o porquê de o fotoenvelhecimento tornar a tinta quebradiça à superfície.

5.4.6 Tinta WN538 – Azul da Prússia

Na Fig. 5-64, encontram-se os espectros obtidos por FTIR- μ S da tinta **WN538** no início e após, 2, 5 e 7 semanas de envelhecimento. Verifica-se a tendência de alargamento da banda dos carbonilos e da banda dos hidroxilos, o que revela a formação de novas espécies com grupos ácidos carboxílicos. Em relação ao pigmento, verifica-se que a banda mais característica do azul da Prússia, a 2080 cm^{-1} se intensifica gradualmente, sendo que esta banda está associada a elongação $\text{C}\equiv\text{N}$ por interação com o ião Fe^{2+} .

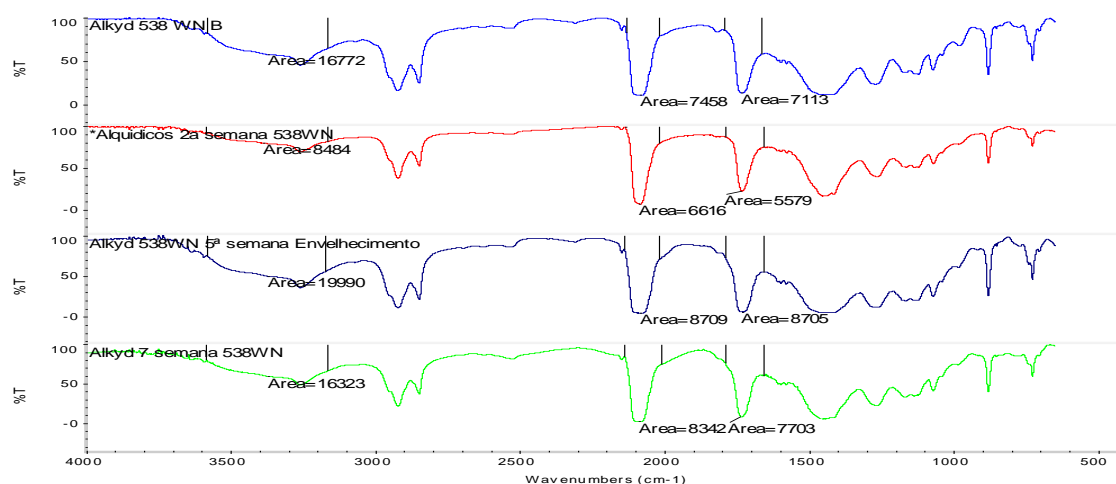


Fig. 5-64 - Espectros FTIR- μ s, da tinta WN538 no início e após a 2ª, a 5ª e a 7ª semana de envelhecimento.

Na (**Fig. 5-65**) a técnica FTIR *in situ* revela igualmente o alargamento das bandas dos carbonilos, mostrando que a degradação oxidativa gera mais espécies com grupos ácido carboxílico, e o aumento da banda de elongação $C\equiv N$ por interação com o ião Fe^{2+} .

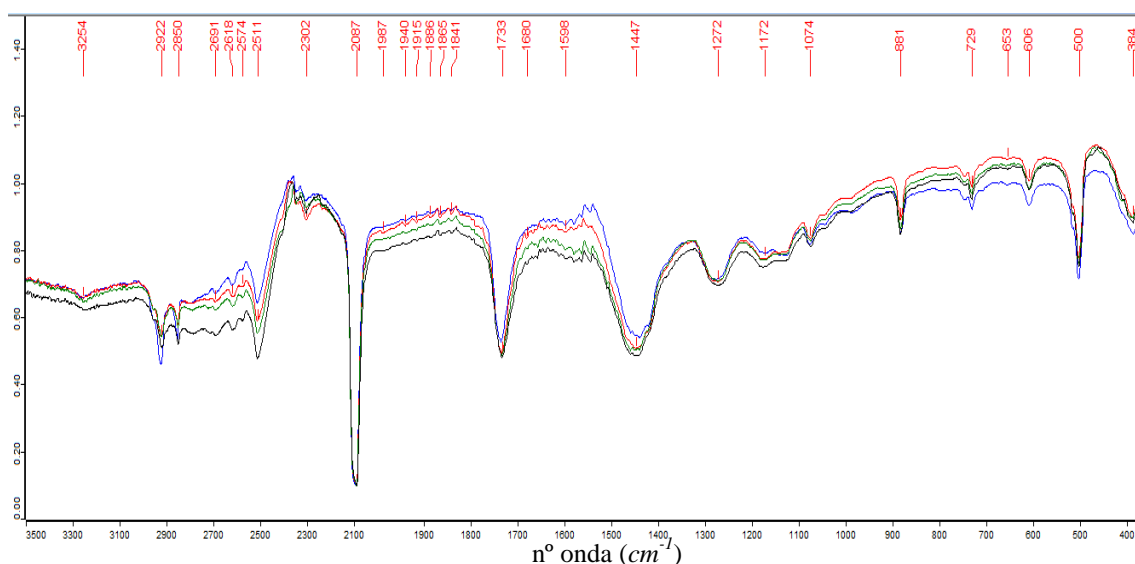


Fig. 5-65 - Ensaios de FTIR *in situ* em transmitância da tinta WN538, no início (azul) e após a 2ª (vermelho), 5ª (verde) e 8ª semanas (preto) de envelhecimento.

A técnica THM-GC-MS (Fig. 5-66) revela uma grande diminuição da percentagem do isómero 9-octadecenóico do ácido oleico, assim como do ácido hidroxiesteárico, do ácido palmítico e do ácido esteárico. Por outro lado, verifica-se um aumento das percentagens do ácido azeláico e do ácido sebáico, devido à clivagem oxidativa dos ácidos gordos insaturados que reduziram em percentagem durante o processo de oxidação e envelhecimento, que no fim dá origem a novas ligações cruzadas. Estas mudanças resultam num aumento da razão A/P de 0,75 para 1,34. A razão P/S reduziu de $0,89 \pm 0,01$ para $0,81 \pm 0,02$. Em relação ao pigmento, a percentagem relativa de benzonitrilos oriundos da reação, dos grupos nitrilo com o ácido benzóico, catalisada pelos iões ferro face ao total aumenta, enquanto que a percentagem relativa de acetonitrilo se torna impercetível. Esta alteração pode significar que durante o processo de envelhecimento os pigmentos ficam mais expostos para poderem reagir com o ácido benzóico. Neste caso a componente alquílica da tinta constitui cerca de 52% do total da tinta, pelo que a componente de ácidos gordos constitui cerca de 48% do total, este dado classifica esta resina alquílica como média em óleo, tendendo a secar mais rápido, mas também por consequência a formar mais ligações cruzadas que as outras tintas.

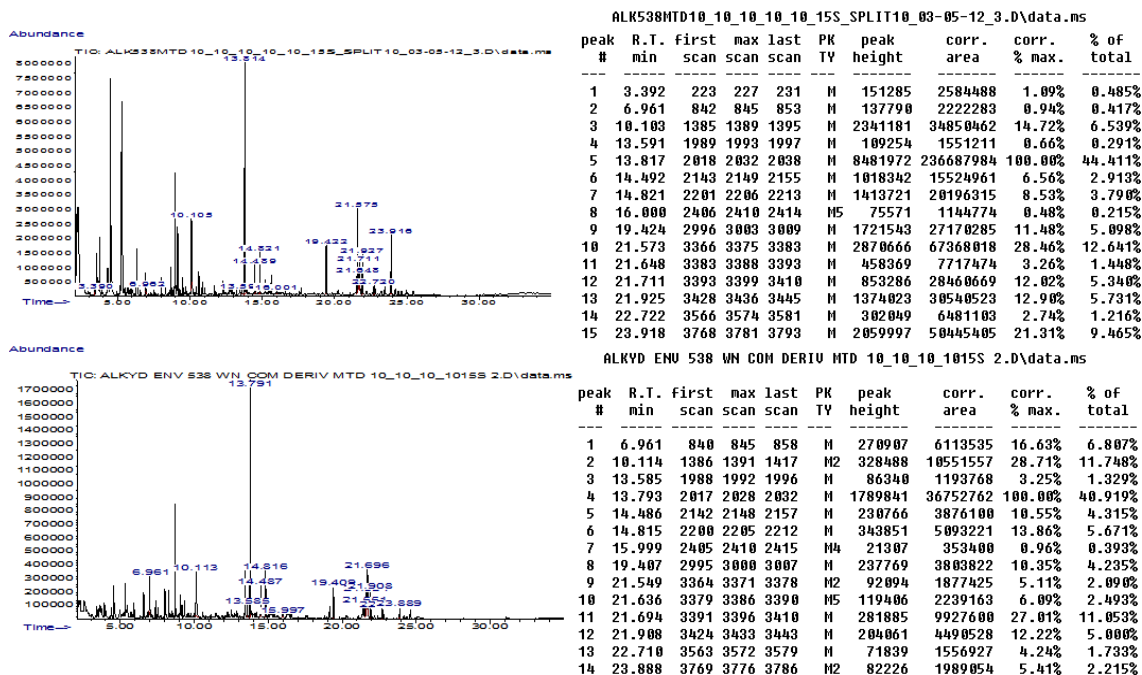


Fig. 5-66 - Pirogramas obtido por THM-GC-MS e tabelas de percentagem face ao total de cada um dos componentes da resina alquídica da tinta WN538 antes e após as 8 semanas de envelhecimento.

O aumento do número de ligações cruzadas por oxidação dos ácidos gordos, processo associado à formação de novos ácidos carboxílicos, provoca o aumento da Tg da tinta **WN538**, explicando a tendência da tinta de azul Prússia ficar quebradiça.

5.4.7 Tinta WN514 – Azul Ftalo

Na Fig. 5-67 encontram-se os espectros obtidos por FTIR- μ S, da tinta **WN514** no início e após, 2, 5 e 7 semanas de envelhecimento. Verifica-se a tendência de alargamento da banda dos carbonilos e da banda dos hidroxilos, o que revela a formação de novas espécies com estes grupos funcionais. Em relação ao pigmento, não são visíveis diferenças.

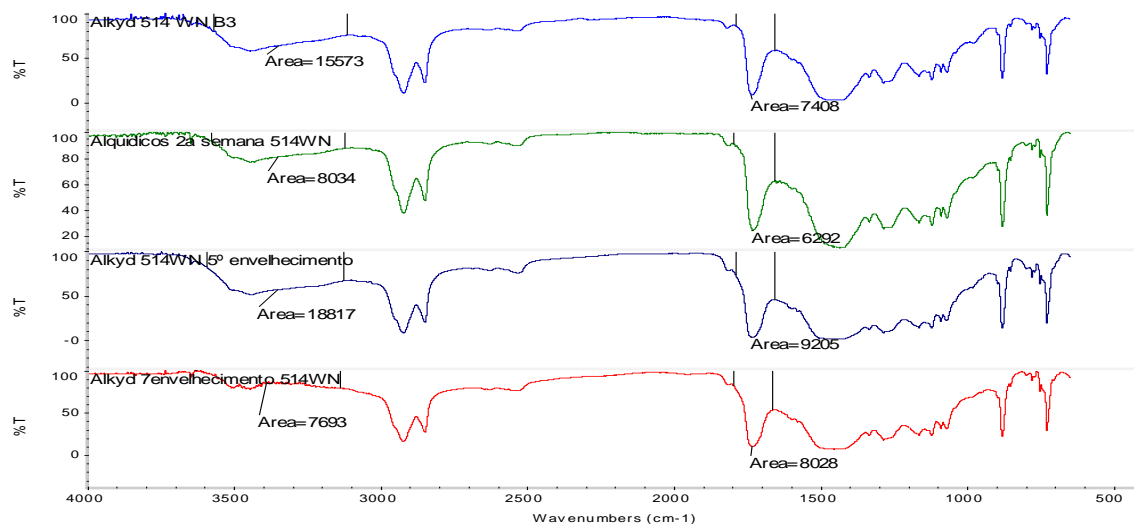


Fig. 5-67 - Espectros FTIR- μ S, da tinta WN514 no início e após a 2^a, a 5^a e a 7^a semana de envelhecimento.

Na Fig. 5-68 a técnica FTIR *in situ* mostra também (além das bandas de maior intensidade do dióxido de carbono) a tendência das bandas dos carbonilos para alargarem, revelando o maior número de espécies com grupos funcionais deste tipo, resultado da degradação oxidativa. É visível também o aumento das bandas entre 480 e 520 cm⁻¹, associadas à elongação **Cu-N**, das ftalocianinas.

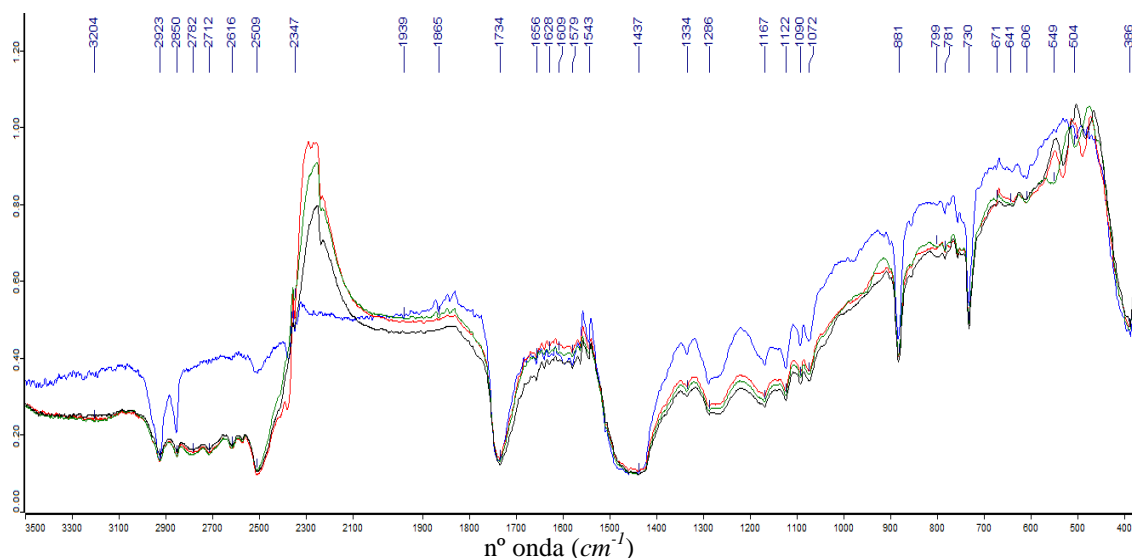


Fig. 5-68 - Ensaios de FTIR *in situ em transmitância* da tinta WN514, no início (azul) e após a 2ª (vermelho), 5ª (verde) e 8ª semana (preto) de envelhecimento.

Os resultados obtidos por, a técnica THM-GC-MS (Fig. 5-68), verifica-se um aumento da percentagem dos ácidos dicarboxílicos: ácido azelaico, subérico e sebáico face ao total após o envelhecimento, devido à clivagem oxidativa dos ácidos gordos insaturados como os isómeros do ácido oleico 9-octadecenóico (que após envelhecimento já não é distinguível) e 10-octadecenóico, ou o ácido hidroxiesteárico do óleo de rícino hidrogenado que reduzem bastante a sua percentagem face ao total. Ao mesmo tempo ocorre a diminuição da percentagem do ácido palmítico e do ácido esteárico. Provocando o aumento da razão A/P de 0,40 para 1,92, comprovando o carácter secativo do óleo usado. Já a razão P/S diminui de $1,60 \pm 0,04$ para $1,45 \pm 0,03$. A componente alquílica da tinta constitui cerca de 50%, pelo que a componente óleo da resina, constituirá cerca de 50% também, pelo que a resina alquílica modificada por óleo, estará classificada como média em óleo.

Em relação aos pigmentos, ocorre a diminuição da percentagem do benzonitrilo e do 1,2-benzenodicarbonitrilo como produtos de pirólise do pigmento ftalocianina. Sendo a razão mais plausível, a quebra destes produtos de pirólise em bocados ainda mais pequenos que passam impercetíveis no pirograma global.

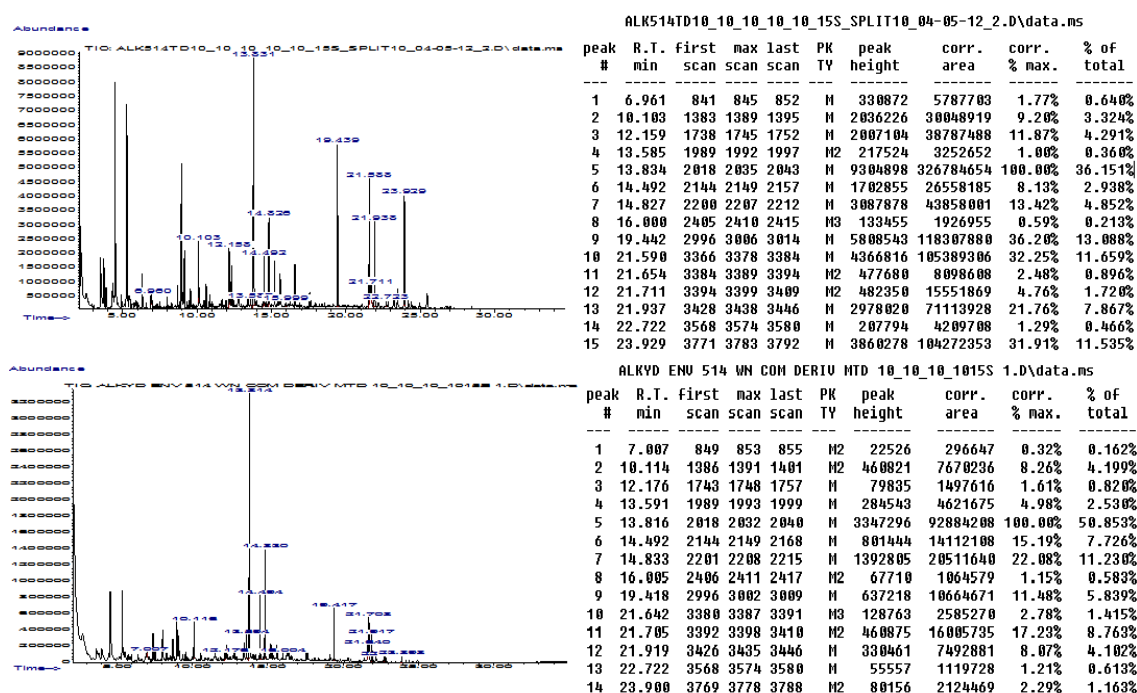


Fig. 5-69 - Pirogramas obtido por THM-GC-MS e tabelas de percentagem face ao total de cada um dos componentes da resina alquílica da tinta WN514 antes e após as 8 semanas de envelhecimento.

Mesmo sendo visível o aumento da proporção de ácidos dicarboxílicos na tinta, resultado do processo de clivagem oxidativa, de onde resultam as ligações cruzadas que endurecem a resina, ainda se mantém presente uma proporção razoável dos ácidos gordos da resina. Os dados e o comportamento menos quebradiço da tinta, podem indicar que o cobre da ftalocianina estará inibir o processo de autooxidação, reduzindo alguns dos radicais e inibindo que se gerem novas ligações cruzadas, pelo que a Tg da tinta não aumenta tanto, apresentando-se muito menos quebradiça que outras.¹⁵

5.4.8 Tinta WN522 – Verde Ftalo

Nos espectros obtidos por FTIR- μ S, da tinta **WN522** no início e após, 2, 5 e 7 semanas de envelhecimento, Fig. 3-70, verifica-se o alargamento da banda dos carbonilos e da dos hidroxilos, revelando a formação de novas espécies com estes grupos funcionais. Em relação ao pigmento, não são visíveis alterações.

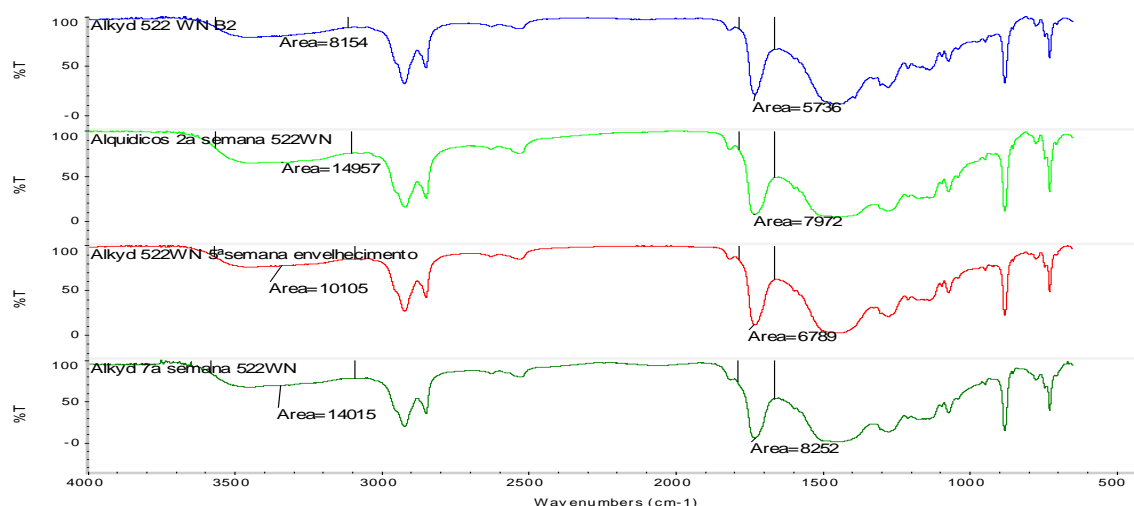


Fig. 5-70 - Espectros FTIR- μ S, da tinta WN522 no início e após a 2ª, a 5ª e a 7ª semana de envelhecimento.

Na Fig. 5-71, a técnica FTIR *in situ* revela igualmente a tendência das bandas dos carbonilos para alargarem, mostrando o aumento do número de espécies com grupos funcionais ácido carboxílico na resina, resultado da degradação oxidativa. Revela porém, o aumento mais ligeiro que para a tinta **WN514** da intensidade das bandas entre 480 e 520 cm^{-1} , associadas a elongação **Cu-N**, das ftalocianina.

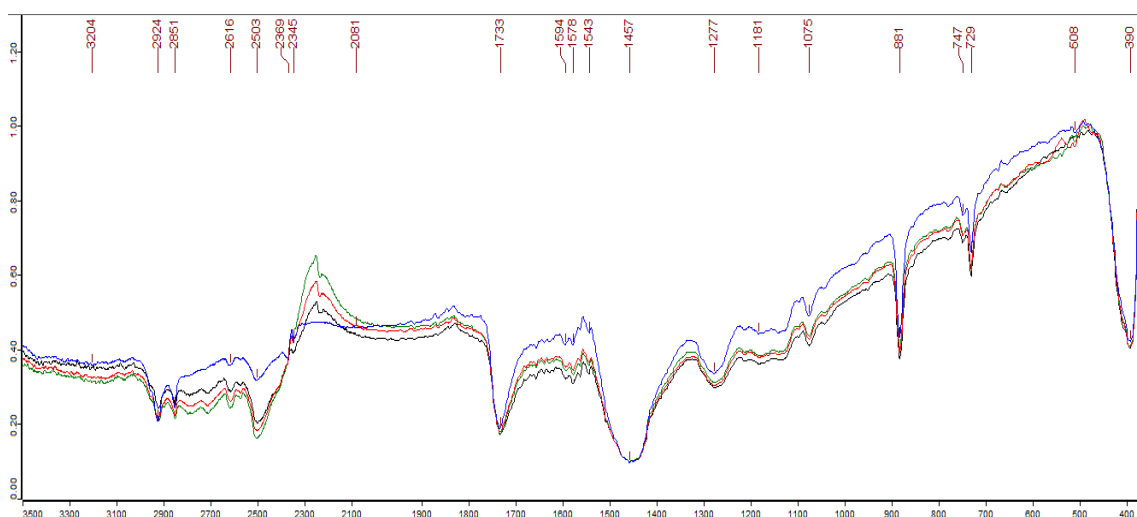


Fig. 5-71 - Ensaios de FTIR *in situ* em transmitância da tinta WN522, no início (azul) e após a 2ª (vermelho), 5ª (verde) e 8ª semana (preto) de envelhecimento.

A técnica THM-GC-MS (Fig. 5-72) mostra similaridades com o obtido para a tinta **WN514**. Verifica-se o aumento das percentagens dos ácidos dicarboxílicos oriundos de processos de oxidação dos ácidos gordos: azelaico, subérico e sebáico; ao mesmo tempo que ocorre a diminuição da percentagem do ácido oleico (com a forte redução de todos os isómeros detetados) e do ácido linoleico. Em relação aos ácidos dibásicos e álcool polihídrico estes continuam presentes, sendo a única alteração detetável a redução da sua percentagem no total da tinta. A componente alquílica da resina é superior a 60% pelo que a componente óleo é inferior a 40%, isto coloca a resina como resina alquílica curta em óleo. Neste caso a razão A/P aumenta de 1,10 para 2,08, já a razão P/S reduziu de $1,08 \pm 0,04$ para $0,86 \pm 0,02$. Em relação aos pigmentos, deteta-se uma diminuição nos fragmentos da ftalocianina de cobre. Continua a não ser sem detetável qualquer produto de pirólise característico da ftalocianina clorada de cobre.

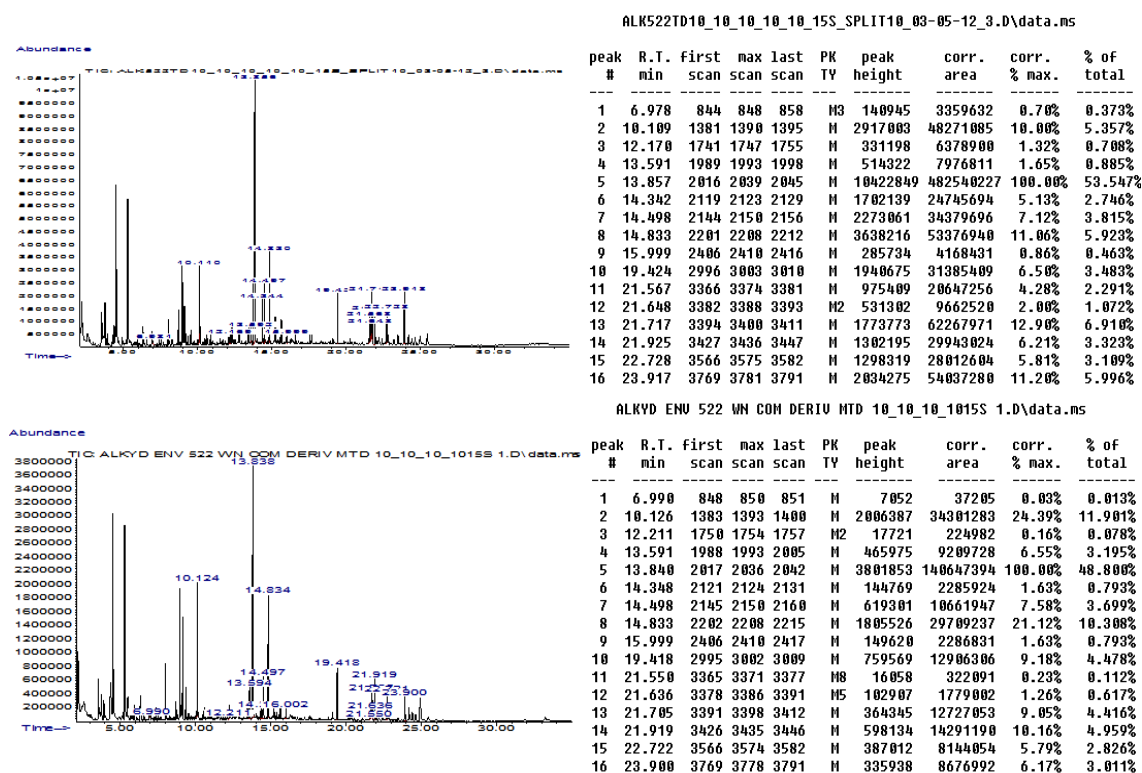


Fig. 5-72 - Pirogramas obtido por THM-GC-MS e tabelas de percentagem face ao total de cada um dos componentes da resina alquílica da tinta WN522 antes e após as 8 semanas de envelhecimento.

Nesta tinta a ftalocianina clorada de cobre, controla o aumento de radicais peróxido, mas não o suficiente pois continuam a formar-se vários ácidos carboxílicos, que aumentam o número de ligações cruzadas, aumentando a Tg da resina da tinta o que a torna mais rígida e ligeiramente quebradiça ao aplicar pressão com o bisturi.

5.4.9 Tinta WN603 – Laca Escarlata

Na Fig. 5-73, encontram-se os espectros obtidos por FTIR- μ S, da tinta **WN603** no início e após, 2, 5 e 7 semanas de envelhecimento. Verifica-se o alargamento da banda dos carbonilos e da banda dos hidroxilos, revelando a formação de novas espécies destes grupos funcionais. Não são evidentes grandes em relação ao pigmento.

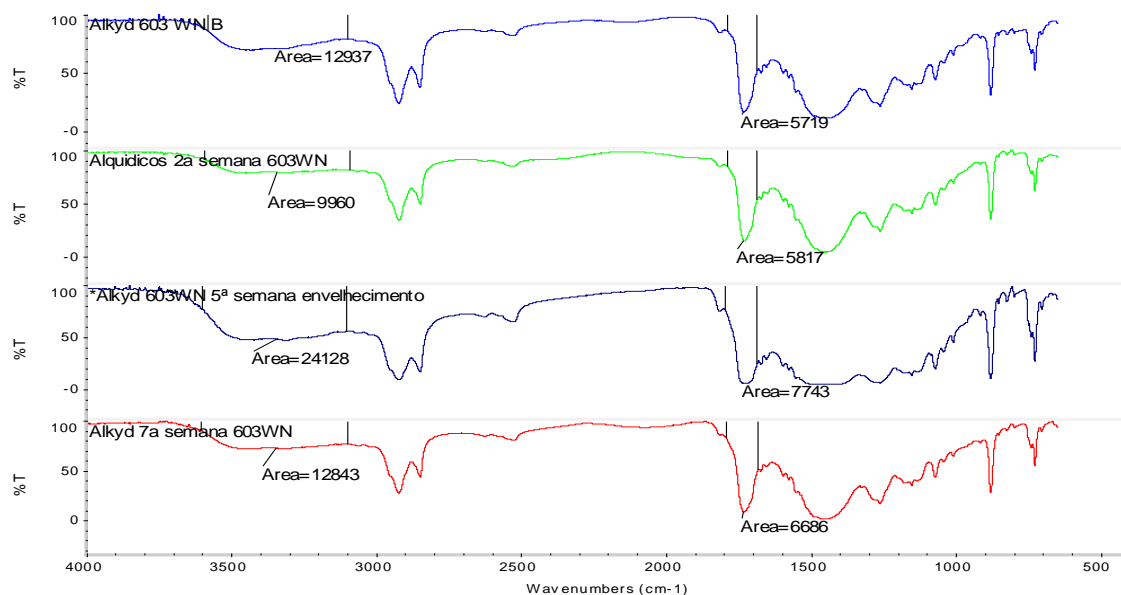


Fig. 5-73 - Espectros FTIR- μ S, da tinta WN603 no início e após a 2ª, a 5ª e a 7ª semana de envelhecimento.

Na Fig. 5-74, a técnica FTIR *in situ* revela igualmente (além das bandas de maior intensidade do dióxido de carbono) a tendência das bandas dos carbonilos para alargarem, resultado do maior número de espécies com estes grupos funcionais, resultado da degradação oxidativa da resina. Esta técnica revela também uma intensificação e um desvio para maiores números de onda das bandas a 480 e 520 cm^{-1} associados a deformações **C-N-C** do pigmento.

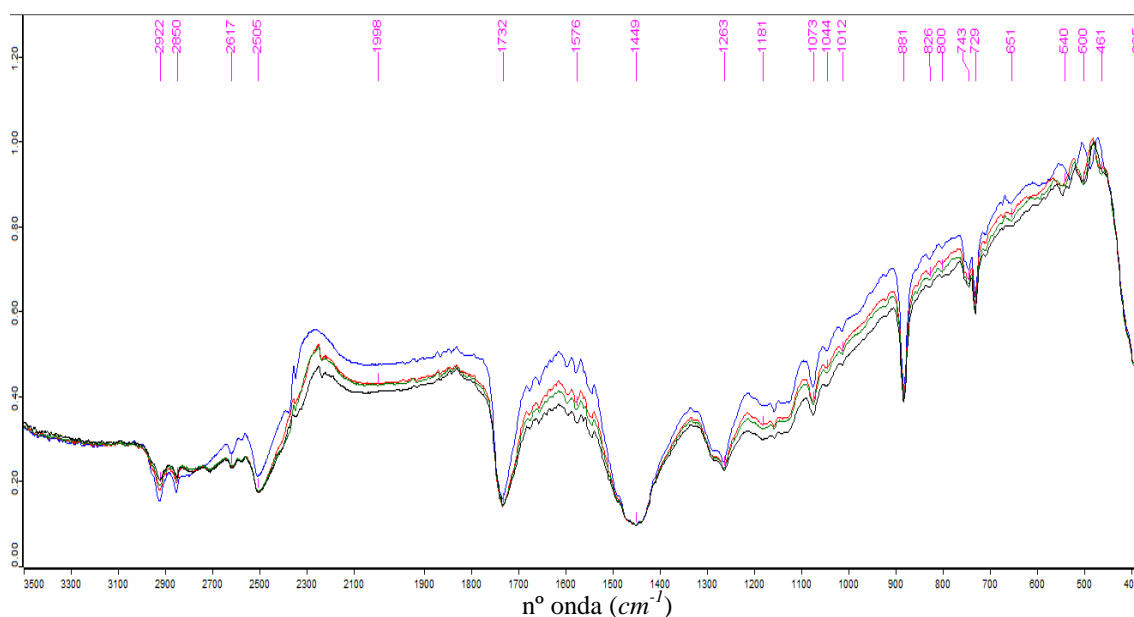


Fig. 5-74 - Ensaio de FTIR *in situ* em transmitância da tinta WN603, no início (azul) e após a 2ª (vermelho), 5ª (verde) e 8ª semana (preto) de envelhecimento.

A técnica THM-GC-MS (Fig. 5-75) revela novamente a diminuição da percentagem do ácido oleico, em especial do isómero 9-octadecenóico. Também a percentagem do ácido hidroxiesteárico, do palmítico e do esteárico diminui. Esta diminuição estará associada à degradação e clivagem oxidativa, que ocorre durante o fotoenvelhecimento que gera o aumento da percentagem dos ácidos dicarboxílicos, ácido azelaico, subérico e sebáico. Em relação às componentes ácido dibásico e álcool polihídrico da resina alquílica, não apresentam alterações destacáveis. A componente alquílica desta resina constitui aproximadamente 53% face ao total, pelo que a componente óleo, constituirá pouco mais de 40% do total da tinta, isto classifica a resina alquílica como média em óleo. A razão A/P aumenta de 1,35 para 2,74, já a razão P/S varia de $1,04 \pm 0,07$ para $1,11 \pm 0,05$.

O destaque após fotoenvelhecimento vai para os produtos de pirólise do pigmento. Ocorre a o aumento da percentagem relativa do produto de pirólise 2-metoxi-4-metilanilina relativamente ao total do fragmento, ao passo que a percentagem de dicloroanilina diminui ligeiramente ao qual se junta o evidenciar da banda a 11,430 *min* do 2-naftol (com *m/z* 144), o que indica que o fotoenvelhecimento tenderá a pirolisar o pigmento em produtos de pirólise mais pequenos.

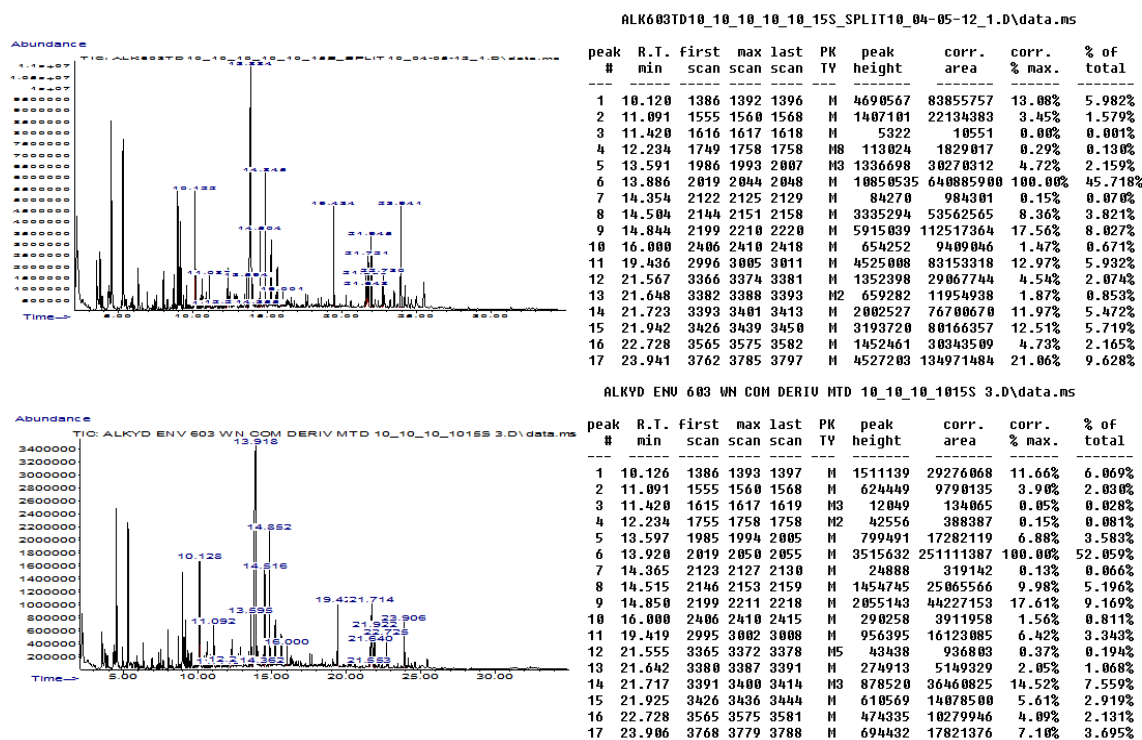


Fig. 5-75 - Pirogramas obtido por THM-GC-MS e tabelas de percentagem face ao total de cada um dos componentes da resina alquílica da tinta WN603 antes e após as 8 semanas de envelhecimento.

O processo de oxidação que leva à formação de novos ácidos dicarboxílicos está associado a outro processo que origina novas ligações cruzadas, que endurecem a tinta, tornando-a quebradiça.

5.4.10 Tinta WN730 – Amarelo Winsor

Nos espectros obtidos por FTIR- μ S, da tinta **WN730** no início e após, 2, 5 e 7 semanas de envelhecimento, Fig. 5-76. Verifica-se o alargamento da banda dos carbonilos e da dos hidroxilos, o que revela a formação de novas espécies com estes grupos funcionais. Em relação ao pigmento, não se verificam alterações evidentes.

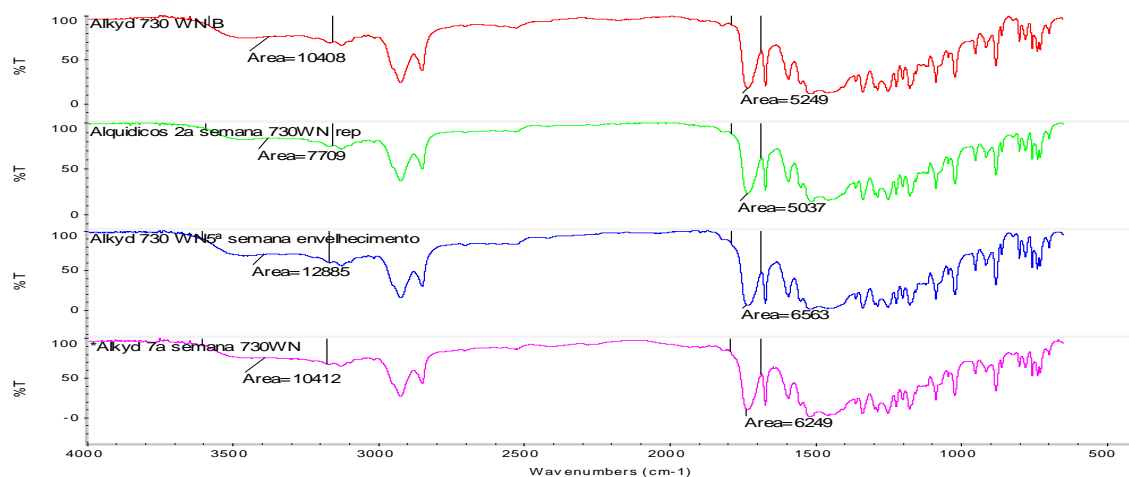


Fig. 5-76 - Espectros FTIR- μ S, da tinta WN730 no início e após a 2^a, a 5^a e a 7^a semana de envelhecimento.

Na Fig. 5-77, a técnica FTIR *in situ* revela igualmente o alargamento das bandas dos carbonilos, que resultam do aumento do número de espécies com grupos funcionais deste tipo na resina, devido a degradação oxidativa. Nesta tinta verifica-se a intensificação das bandas de deformações **C-N-C** e **O-H** do pigmento, entre 480 e 530 cm^{-1} e 600 e 630 cm^{-1} , respetivamente.

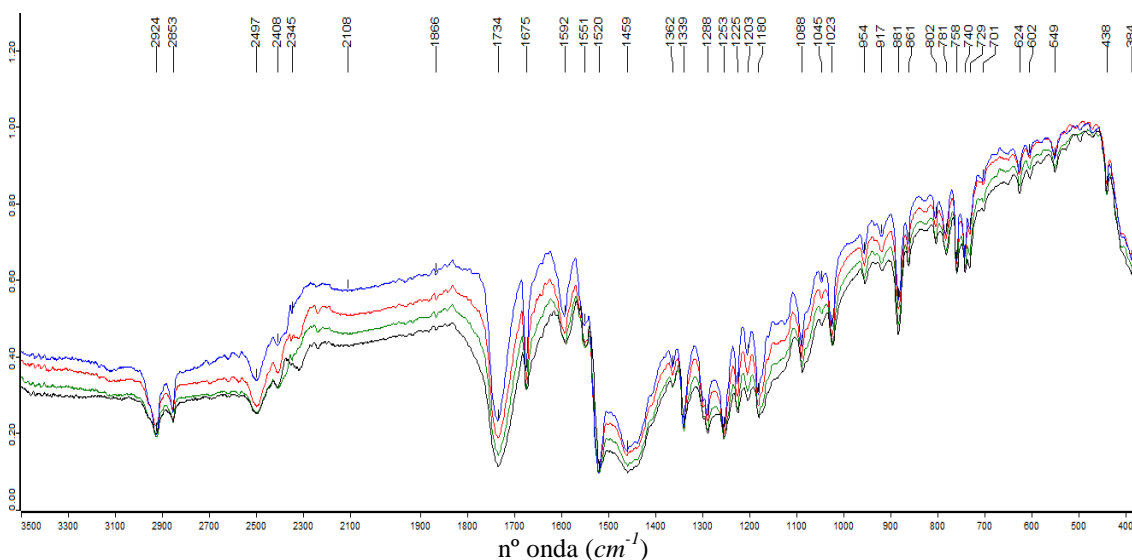


Fig. 5-77 - Ensaios de FTIR *in situ* em transmitância da tinta WN730, no início (azul) e após a 2^a (vermelho), 5^a (verde) e 8^a semana (preto) de envelhecimento.

A técnica THM-GC-MS (Fig. 5-78) revela a diminuição dos 3 isómeros do ácido oleico (especialmente o 9-octadecenóico e 12-octadecenóico), assim como a diminuição da percentagem dos ácidos gordos saturados, palmítico, esteárico e hidroxiesteárico. Com o envelhecimento tendem a formar-se novos ácidos carboxílicos, como os ácidos azelaico, subérico e sebáico. Em relação aos outros componentes da resina, excetuando o ácido tereftálico que com o envelhecimento se confunde com o ruído instrumental, os outros ácidos dibásicos e álcool polihídrico, mantém-se sem grandes alterações. A componente alquílica da resina constitui um pouco mais de 50% do total da resina, pelo que tendo uma componente de óleo de pouco menos de 50%, a resina alquílica modificada por óleo, se classifica com média em óleo. A razão A/P aumenta de 1,13 para 2,16. Já a razão P/S reduziu de $1,09 \pm 0,06$ para $1,08 \pm 0,06$.

É em relação ao pigmento que se notam as maiores diferenças pois, aos dois produtos de pirólise que apareciam antes do envelhecimento, a 2-metoxibenzenamina (9,96 *min*) e a 2-metoxi-4-metilnilina (11,11 *min*), junta-se a 13,94 *min* o produto de pirólise proveniente da cisão do grupo diazo 1-Isocianato-2-metoxi-4-nitrobenzeno (m/z 194, 164,77).⁴⁵

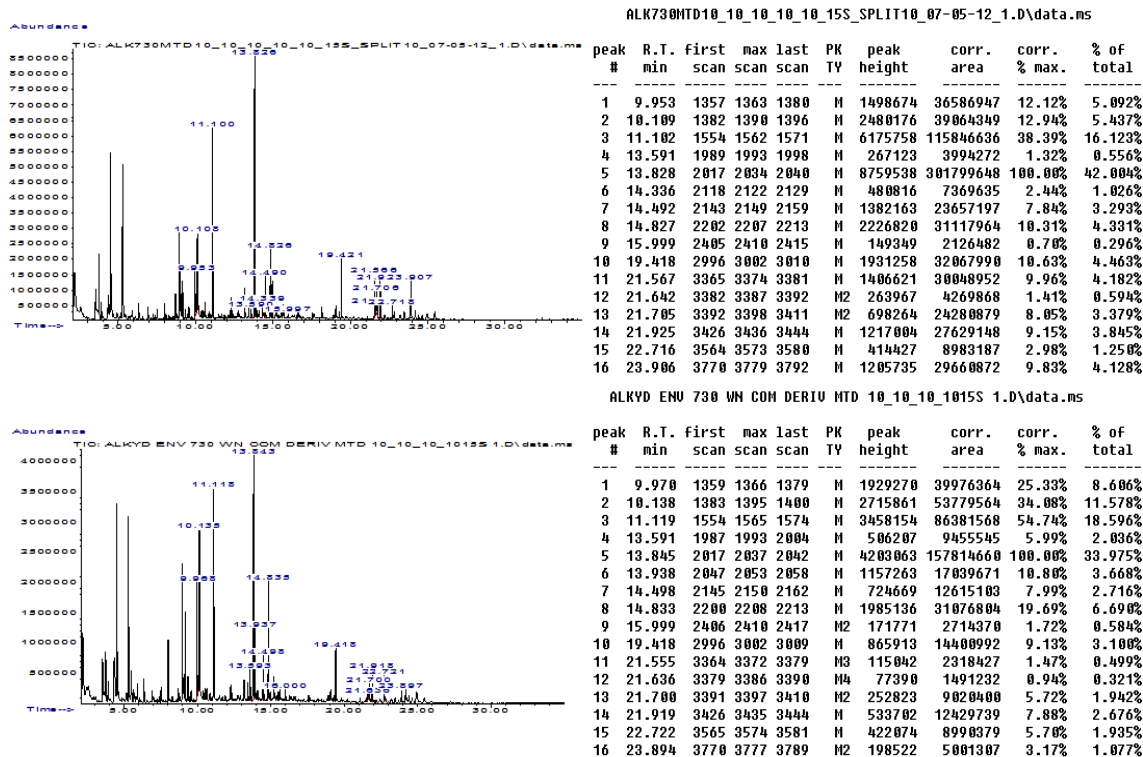


Fig. 5-78 - Pirogramas obtido por THM-GC-MS e tabelas de percentagem face ao total de cada um dos componentes da resina alquílica da tinta WN730 antes e após as 8 semanas de envelhecimento.

Quando a tinta envelhece, com os processos oxidativos geram-se as ligações cruzadas, que não só retém o pigmento que contém heteroátomos capazes de criar ligações de hidrogénio, como provocam que a tinta fique quebradiça na direção de criação da ligação cruzada, pelo aumento da Tg, mantendo a coesão na direção das ligações de hidrogénio. Assim, quando se aplica pressão com o bisturi nesta tinta após envelhecimento, esta quebra um pouco e tende a enrolar-se mais que as amostras da tinta não envelhecida.

5.4.11 Tinta WN680 – Tom Vermelhão

Nos espectros obtidos por FTIR- μ S, da tinta **WN680** no início e após, 2, 5 e 7 semanas de envelhecimento, Fig. 5-79. Verifica-se novamente o alargamento da banda dos carbonilos e da banda dos hidroxilos, devido à formação de novas espécies com estes grupos funcionais. Em relação ao pigmento, não verificam diferenças com o envelhecimento.

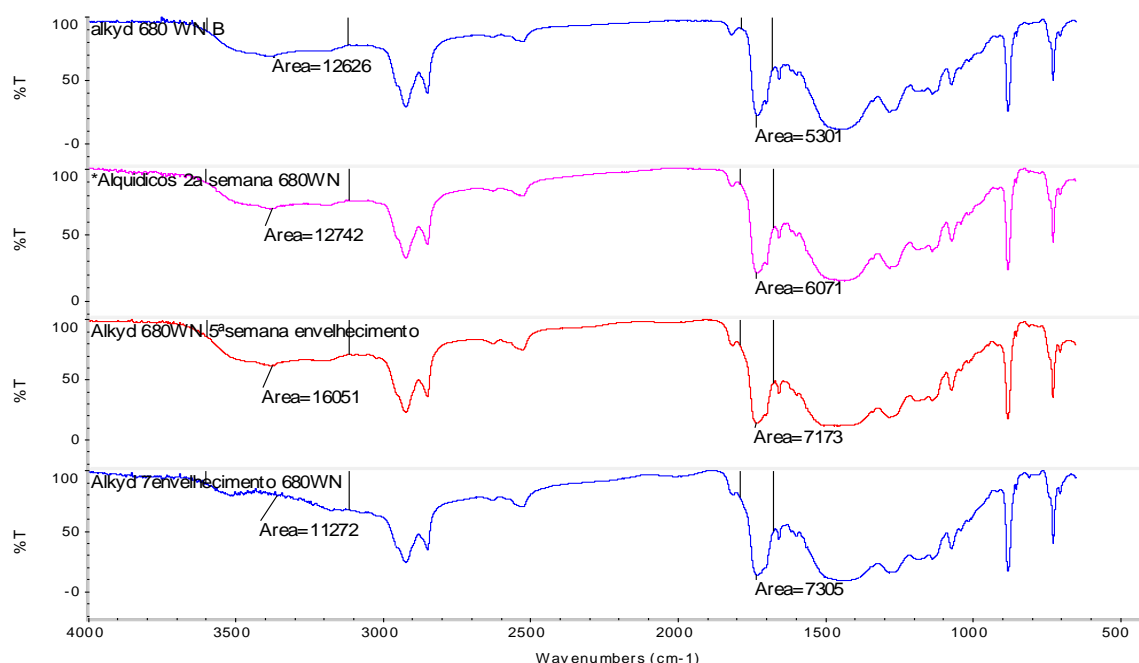


Fig. 5-79 - Espectros FTIR- μ S, da tinta WN680 no início e após a 2ª, a 5ª e a 7ª semana de envelhecimento.

Na Fig. 5-80, a técnica FTIR *in situ* mostra o alargamento da banda dos carbonilos, revelando a formação de maior número de espécies com estes grupos, resultado da degradação oxidativa. Verifica-se ainda a intensificação das bandas associadas a deformações **C-N-C** e **O-H** do pigmento, entre 480 e 530 cm^{-1} e entre 600 e 630 cm^{-1} respetivamente.

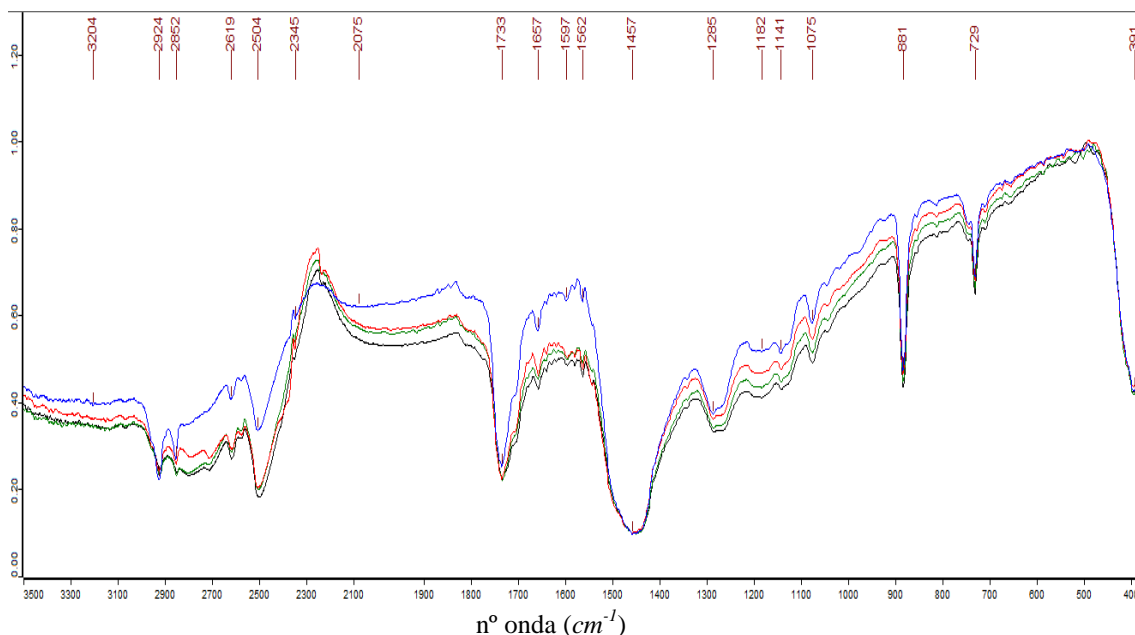


Fig. 5-80 - Ensaio de FTIR *in situ* em transmitância da tinta WN730, no início (azul) e após a 2ª (vermelho), 5ª (verde) e 8ª semana (preto) de envelhecimento.

Na Fig. 5-81, a técnica THM-GC-MS, revela a diminuição da percentagem dos ácidos gordos saturados palmítico, hidroxiesteárico e esteárico, além do ácido gordo monoinsaturado oleico (especialmente o isómero 9-octadecenóico). Estas diminuições, devem-se por um lado a sublimação parcial dos ácidos gordos saturados e por outro lado a degradação oxidativa que ocorre com o envelhecimento, levando ao aumento da percentagem dos ácidos dicarboxílicos: azeláico, subérico e sebácico. Em relação ao polímero alquílico, os produtos provenientes da metilação dos ácidos dibásicos, anidrido ftálico e álcool polihídrico mantêm-se sem mudanças relevantes. A componente alquílica da resina desta tinta, constitui cerca de 66% do total da resina, pelo que menos de 35% correspondem a componente óleo, por esta razão esta resina alquílica modificada por óleo classifica-se como curta em óleo. A razão A/P aumenta de 0,75 para 3,47. Já a razão P/S variou de $1,21 \pm 0,11$ para $1,04 \pm 0,06$.

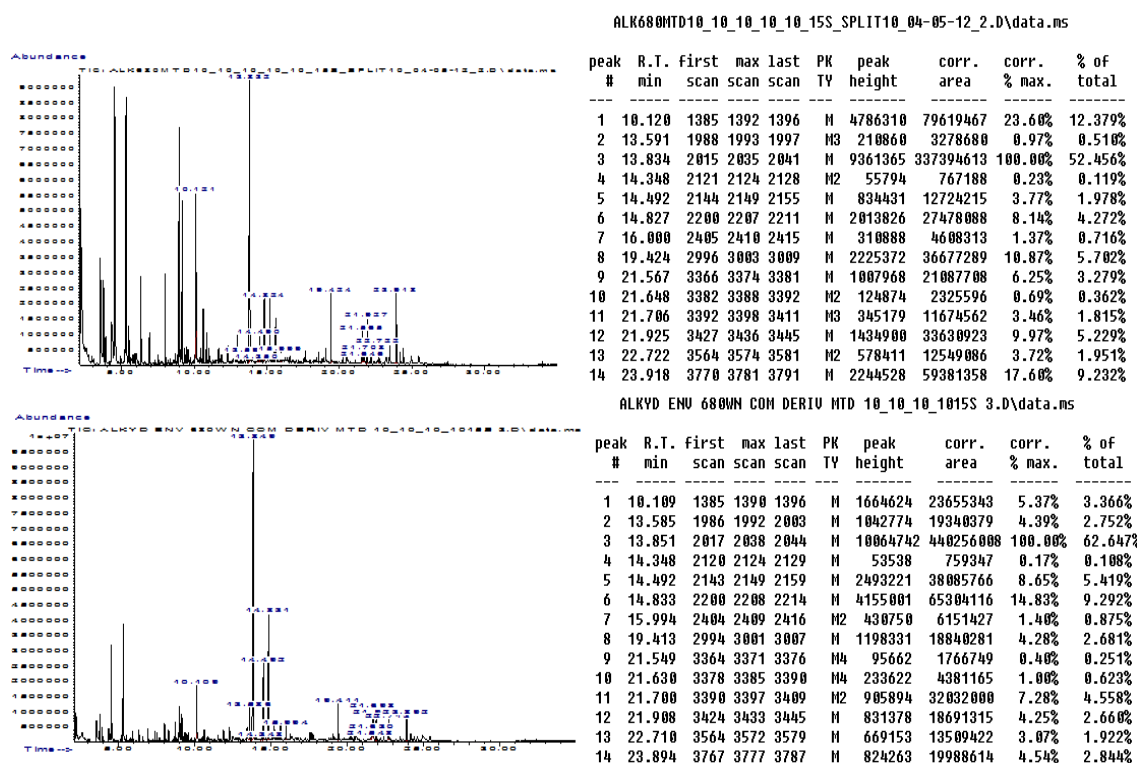


Fig. 5-81 - Pirogramas obtido por THM-GC-MS e tabelas de percentagem face ao total de cada componente da resina alquílica da tinta WN730 antes e após as 8 semanas de envelhecimento.

Em relação aos pigmentos após envelhecimento, é possível encontrar aos 10,900 *min*, recorrendo ao espectro de massa (Fig. 5-82), o produto de pirólise 2-etoxibenzenamina (m/z 137, 108, 80). Este produto de pirólise resulta da cisão da ligação C–N do grupo amida ligado ao naftol do pigmento PR170.

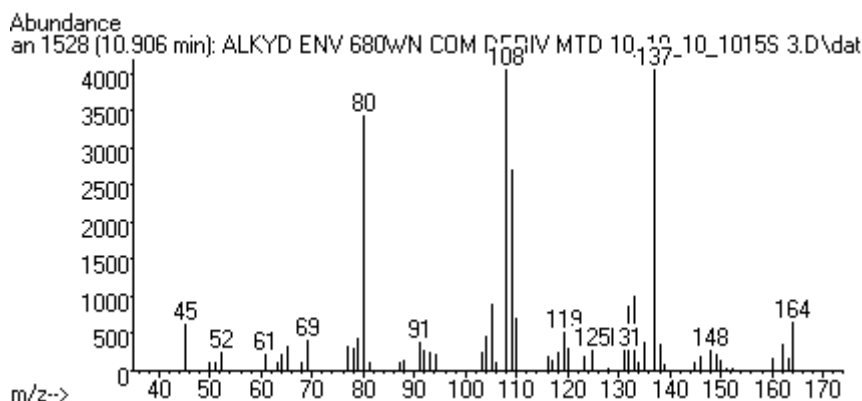


Fig. 5-82 - Espectro de massa do fragmento que elui a 10,900 *min*, 2-etoxibenzenamina do pigmento PR170, que surge no pirograma da tinta WN680 com recurso a derivatização.

Nesta tinta formaram-se mais ligações cruzadas com o fotoenvelhecimento, por processos de oxidação, que tornam o filme polimérico a aumentar a sua Tg, ficando mais duro e quebradiço que o obtido pela tinta **WN730**, contudo a existência de grupos funcionais com heteróatomos capazes de estabelecer ligações de hidrogénio com componentes de outras pontas da resina alquílica, leva a que a tinta mesmo tornando-se quebradiça nas ligações carbono-carbono (originando amostras mais pequenas), a tinta ganhe coesão na direção das ligações de hidrogénio formadas ao longo da tinta, levando a que não se torne quebradiça em demasia.

A análise das tintas antes e após envelhecimento, permite perceber que a matriz central da cadeia polimérica sofre pouca alteração com o fotoenvelhecimento, pois o dimetilortoftalto (do anidrido acético), dimeitlisoftalato (do ácido isoftálico) e, em algumas tintas, o dimetiltereftalato (do ácido tereftálico) mantêm-se presentes, apenas com diminuição da sua percentagem no total da tinta. O mesmo ocorre com o álcool polihídrico, o pentaeritritol, que embora tenda a diminuir a sua percentagem relativa na tinta durante o fotoenvelhecimento, continua presente após as 8 semanas de envelhecimento. A componente que sofre maior degradação acaba por ser a dos ácidos gordos.

Com o fotoenvelhecimento, existe tendência de os ácidos monoinsaturados e de alguns ácidos gordos saturados de diminuírem em percentagem, seja por sublimação, clivagem oxidativa, degradação oxidativa ou sublimação parcial dos ácidos gordos saturados. Ao mesmo tempo ocorre o aumento, acentuado em alguns casos, dos ácidos dicarboxílicos e em especial do ácido azeláico, indicando o envelhecimento da tinta. A nível do seu comportamento, em geral nenhuma das tintas altera drasticamente a sua cor. No entanto, o fotoenvelhecimento, ao incidir principalmente na componente de ácidos gordos da resina, torna-a menos coesa devido ao aumento do número de ligações cruzadas, que aumentam a Tg e tornam a tinta quebradiça.

6 Análise da obra “Francisco de Assis” de Álvaro Lapa

Neste capítulo, pretende-se identificar a composição das várias camadas de tinta que compõem a pintura, tirando o máximo de informação a nível de pigmentos, cargas e aglutinante, tendo o estudo sido mais metucioso nas camadas que tinham a possibilidade de serem alquílicas. De referir, ainda, que a ausência de qualquer tipo de verniz nesta obra se revela à partida um ponto positivo, porque permitiu uma análise não invasiva da pintura por FTIR *in situ*. Os difractogramas de raios-X obtidos nas análises efetuadas por μ -DRX encontram-se no **anexo A – págs. 151 a 153**, com a respetiva interpretação efetuada pelo técnico do Laboratório José de Figueiredo responsável pelas análises com este equipamento.

6.1 Amostra 1 – Fundo (canto inferior esquerdo)

Nesta amostra observam-se quatro camadas: (Fig. 4-6 e baixo para cima) uma camada de preparação branca; uma camada de um tom amarelo vivo; uma camada mais clara de um tom bege; uma fina camada bege de tom mais branco.

Começando pela camada branca de preparação, a análise FTIR- μ S, (Fig. 6-1) indica a presença de talco $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (bandas a 3677 , 1019 , 670 cm^{-1}) e de dolomite (729 , 881 , 1824 e 2551 cm^{-1}) provavelmente usados como cargas. As bandas a 1121 , 1285 , 1456 , 1732 , 2855 e 2927 cm^{-1} são todas características das resinas alquílicas. Em especial a banda do carbonilo a 1732 cm^{-1} , a banda de elongação $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ do éster do ftalato a 1285 cm^{-1} e a elongação $\text{C}-\text{O}$ das ligações $\text{O}-\text{CH}_3$ do ftalato a 1121 cm^{-1} permitem distinguir uma tinta alquílica das outras tintas sintéticas.

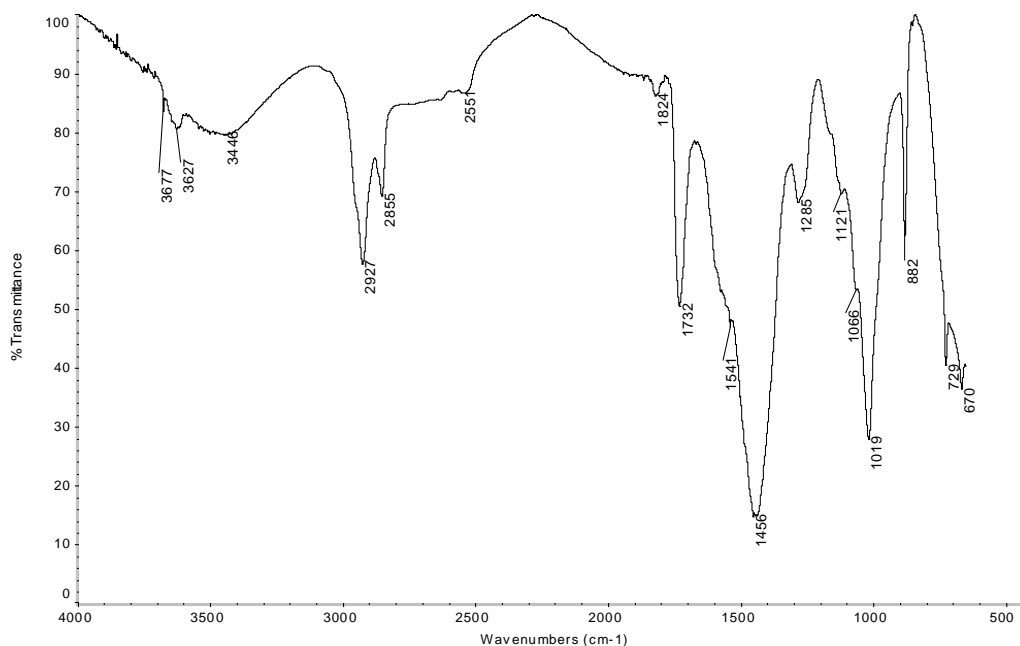


Fig. 6-1 - Espectro de IV obtido por FTIR- μ S da camada branca da amostra 26-11-1.

A análise por μ -DRX indica a presença de rutilo (branco de titânio; o aumento progressivo da intensidade da linha de base do espectro de IV indica também a sua presença), calcite (o carbonato de cálcio não foi detetado isoladamente na análise por FTIR), de dolomite (confirmando por FTIR), de litopone (carga usada também como pigmento branco, de fórmula molecular $\text{BaSO}_4 + \text{ZnS}$) e ainda de clinoclouro, que estará relacionado com o talco detetado por FTIR.

A análise por THM-GC-MS (Fig. 6-2) desta camada confirma a identidade desta resina como sendo uma tinta alquílica modificada com óleo, tal facto é comprovado, primeiro, pelo forte pico do dimetilortoftalato aos 13,778 *min*, que se deve à metilação do ácido dibásico que, neste caso, é o ácido ftálico; em segundo lugar pelos produtos de metilação do álcool polihídrico, pentaeritritol e por último pela presença do glicerol (proveniente da pirólise dos ácidos gordos na forma triglicérida), dos ácidos palmítico, esteárico e dos dois ácidos dicarboxílicos (ácido azelaico e subérico), que são produtos de oxidação provenientes do envelhecimento dos ácidos gordos insaturados, como o oleico, das cadeias do óleo.

Foram ainda detetados dois aditivos: o primeiro foi o ácido benzóico, além de resultar da degradação de parte do ácido ftálico da resina, surge também do facto de este ácido ser usado em recções de terminação de cadeia durante a polimerização da resina alquílica; o segundo foi o ácido fosfórico, que poderá estar relacionado com o talco identificado por FTIR, uma vez que o ácido fosfórico é muitas vezes utilizado para dissolver o talco para o purificar de asbestos, antes de se aplicar como carga.

Esta análise revela um dado muito importante que é a ausência do pico, que aparece nas tintas comerciais estudada antes, a 23,9 *min* e que é devido ao óleo de rícino hydrogenado. A ausência deste pico é importante porque revela que não foram adicionados óleos extra à resina que permitam adulterar a razão P/S.

A razão P/S dá 3,64, afastando-se do óleo de Linhaça (P/S \approx 1,5) ou do óleo de Soja (P/S \approx 2,75) que são os óleos mais usados em tintas alquílicas, aproximando-se muito mais do óleo de Canola⁵² (P/S \approx 3.5 - 3.8) e do óleo de papoila (P/S \approx 3.0 – 8.0)⁴⁸. A componente alquílica constitui cerca de 64% da tinta, pelo que com menos de 40% de componente óleo, esta resina alquílica é classificada como curta em óleo.

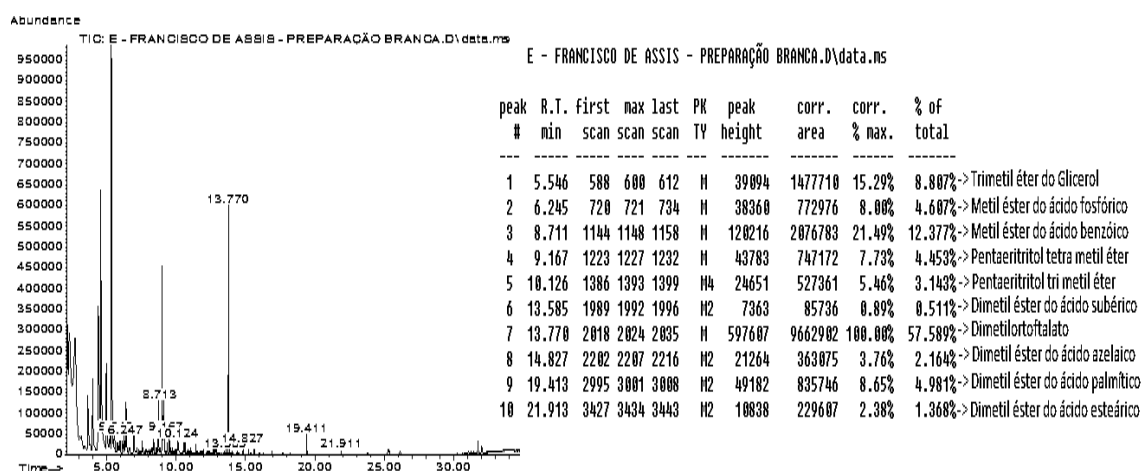


Fig. 6-2 - Pirograma da camada branca de preparação da amostra 26-11-01.

A camada amarela sendo idêntica e em quantidade inferior à da amostra 26-11-02, não foi analisada para esta amostra. Pelo que a outra camada analisada nesta amostra foi a camada bege, onde o FTIR- μ S (Fig. 6-3) permitiu a deteção de caulinite (691, 913, 1010, 1034, 3620, 3663, 3671 e 3698 cm^{-1}). A parte final do espectro indica a banda larga característica do dióxido de titânio.

Quanto à resina, as bandas a 1118, 1261, 1448, 1580, 1599, 1732, 2856, 2929 e a 2952 cm^{-1} estão associadas às vibrações dos constituintes dos polímeros alquídicos modificados por óleo.

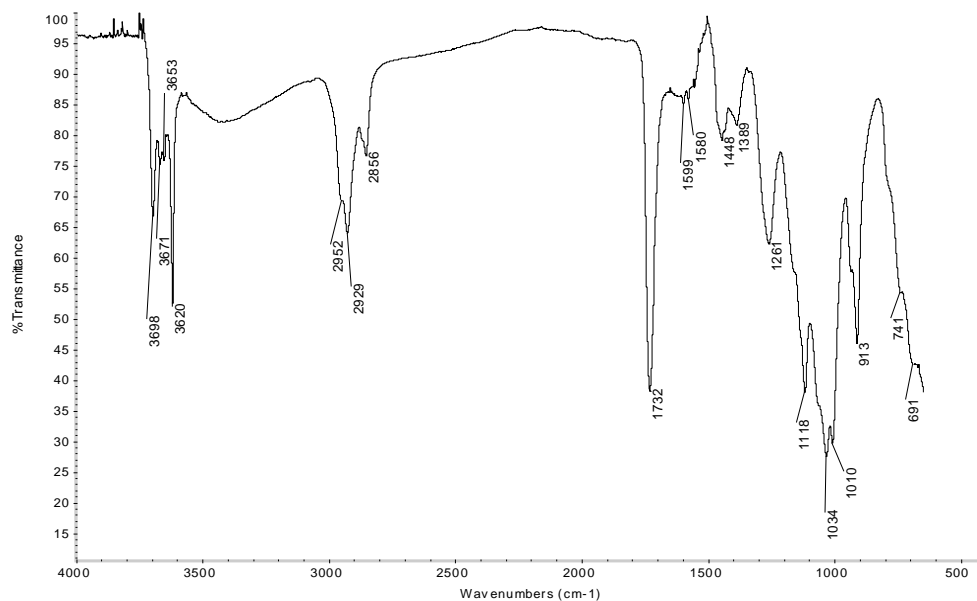


Fig. 6-3 - Espectro FTIR- μ S da camada bege da amostra 26-11-01.

A análise por DRX desta camada indica a presença de crocoite (**PbCrO₄**), que dará o tom bege a esta camada, barite (**BaSO₄** que serve na maioria das vezes como carga) e confirma-se a presença do dióxido de titânio, tendo sido detetada a fase rutilo.

A análise por THM-GC-MS desta camada, (Fig. 6-4) revelou uma mistura de resinas, pois assim como se detetaram as componentes típicas de um aglutinante alquídico, também se detetaram componentes típicos de um aglutinante acrílico. Assim, detetou-se o pentaeritritol, o ácido ftálico, além da presença dos ácidos gordos saturados palmítico e esteárico com razão P/S de 3,90 (estando dentro da razão típica para o óleo de papoila, afastando-se da razão típica do óleo de Canola), assim como se encontram os ácidos azelaico e subérico provenientes da clivagem oxidativa dos ácidos gordos insaturados, que já não são detetáveis na tinta, após pelo menos 23 anos de envelhecimento natural. Descontando a componente que vem da tinta acrílica misturada, a componente alquídica constitui mais de 70% do total da tinta. Portanto, com menos de 30% do total da resina em óleo, esta resina alquídica modificada com óleo é classificada como curta em óleo.

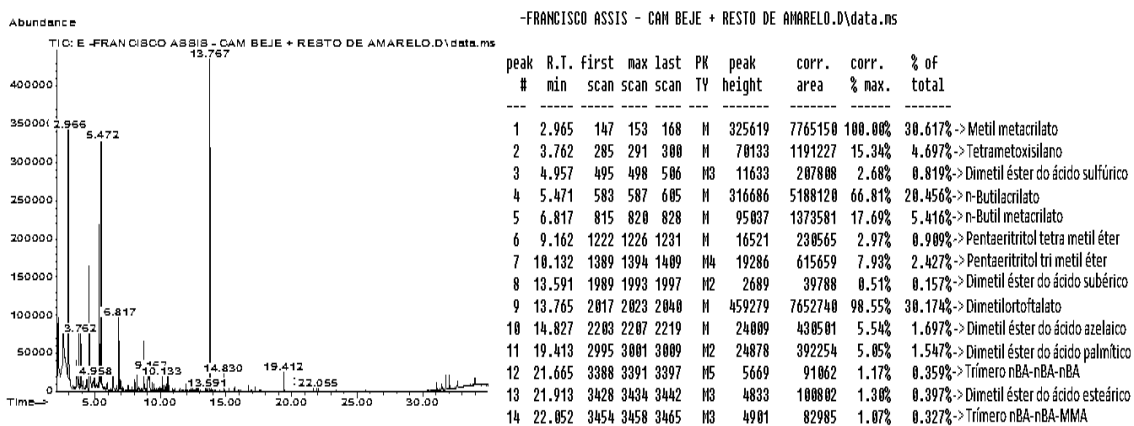


Fig. 6-4 - Pirograma da cam. bege + cam. superior da amostra 26-11-01.

A presença do metil metacrilato (**MMA**) a 2,965 *min*, do n-butilacrilato (**n-BA**) a 5,471 *min* e do n-butilmetacrilato (**n-BMA**) a 6,817 *min*, além dos dois trímeros encontrados a 21,665 e 22,052 *min* pode dever-se a uma contaminação da camada fina mais superficial.

A análise FTIR *in situ* (Fig. 6-5) da camada superficial (ponto 2 da Fig. 4-7) que dá a cor da obra nesta zona da pintura, permitiu identificar uma resina acrílica como aglutinante, como indicam a confrontação com espectros referência as bandas a 990, 1026, 1241, 1171, 1387, 1450, 1561, 1459, 1734, 2874 e 2957 cm^{-1} . Segundo o pirograma, a resina acrílica é formada pelos três monómeros **n-BA**, **MMA** e **n-BMA**.

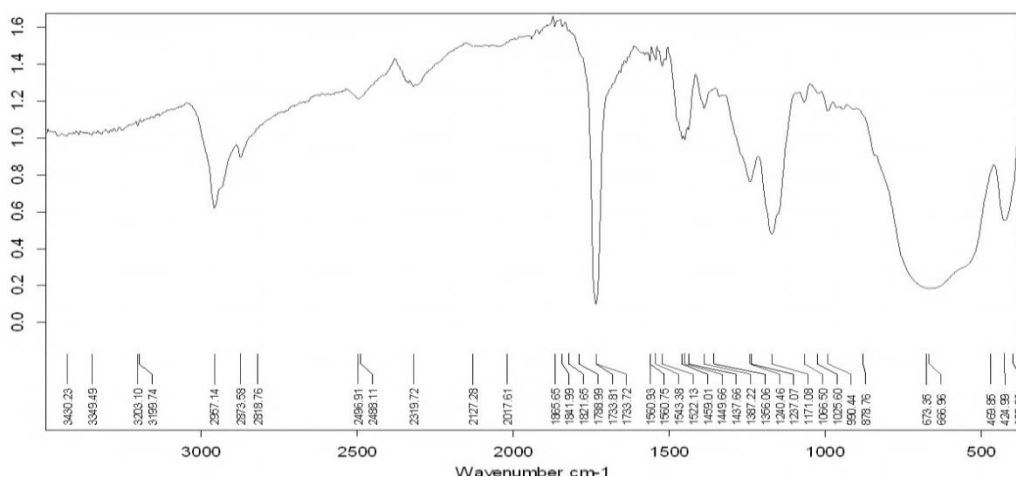


Fig. 6-5 - Espectro FTIR *in situ* dos pontos de cor bege do quadro "Francisco de Assis".

A análise por FTIR *in situ* revela ainda calcite e o pigmento branco de titânio (bandas a 673 e a 424 cm^{-1}). A análise da camada superficial por μ -XRD (da camada idêntica da amostra 26-11-04) identificou calcite, barite, dolomite, caulinite e rutilo (TiO_2).

6.2 Amostra 2 – Quadrado Branco da Margem

Nesta amostra a única camada que foi analisada foi a camada amarela, por haver maior quantidade desta camada nesta amostra que na amostra 26-11-01. As outras camadas, já foram abordadas na outra amostra, pelo que não foi repetida a sua análise nesta amostra.

A (Fig. 6-6) revela o espectro de IV obtido por FTIR- μ S da camada amarela, onde se pode verificar que o aglutinante é uma resina alquílica, devido às bandas a 743, 1040, 1071, 1123, 1166, 1268, 1579, 1598, 1624 (esta banda em especial indica que ainda existem ácidos gordos insaturados na resina), 1732, 2855, 2928 e 3074 cm^{-1} . Identificou-se também a carga da tinta como sendo carbonato de cálcio ou calcite, devido às bandas a 712 cm^{-1} da deformação planar duplamente degenerada ν_4 , a 877 cm^{-1} da deformação fora do plano ν_3 , 1436 cm^{-1} de elongação assimétrica duplamente degenerada ν_2 , 1794 cm^{-1} de combinação $\nu_1 + \nu_4$ e a 2515 cm^{-1} da combinação $\nu_1 + \nu_3$.

As bandas a 669, a 1011 e as bandas a 3620, 3649, 3670 e 3690 cm^{-1} costumam estar associadas aos silicatos, porém neste caso não se consegue determinar a identidade desse silicato.

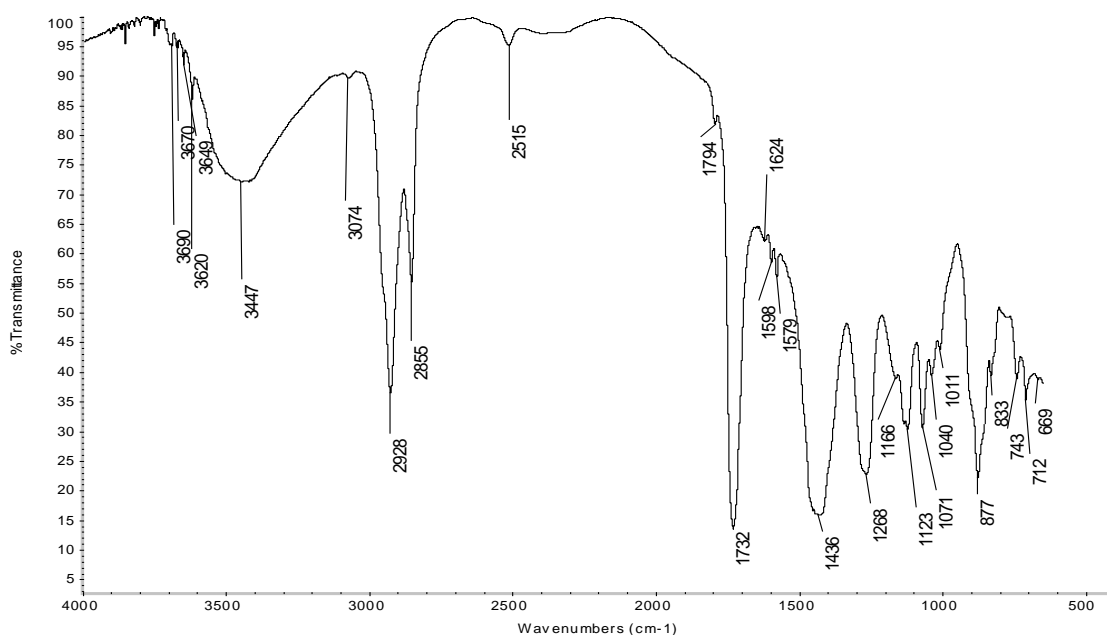


Fig. 6-6 - Espectro FTIR- μ S da camada amarela da amostra 26-11-02.

A análise por μ -DRX desta camada permitiu identificar, o pigmento amarelo como sendo amarelo de crómio - cromato de chumbo (**PbCrO₄**) - e confirmou a presença do carbonato de cálcio (ou calcite).

Na Fig. 6-7, encontram-se os resultados obtidos na análise THM-GC-MS da camada amarela, que revelam que a matriz polimérica base desta tinta é uma resina alquídica modificada por óleo, com pentaeritritol como álcool polihídrico, ácido ftálico e um pouco de ácido tereftálico como ácidos dibásicos e encontra-se não só o glicerol da forma triglicérida dos ácidos gordos, como os ácidos gordos insaturados – ácido oleico e linoleico – além dos respetivos produtos da clivagem oxidativa, oriundos do envelhecimento, como os ácidos dicarboxílicos, azeláico, subérico e sebácico.

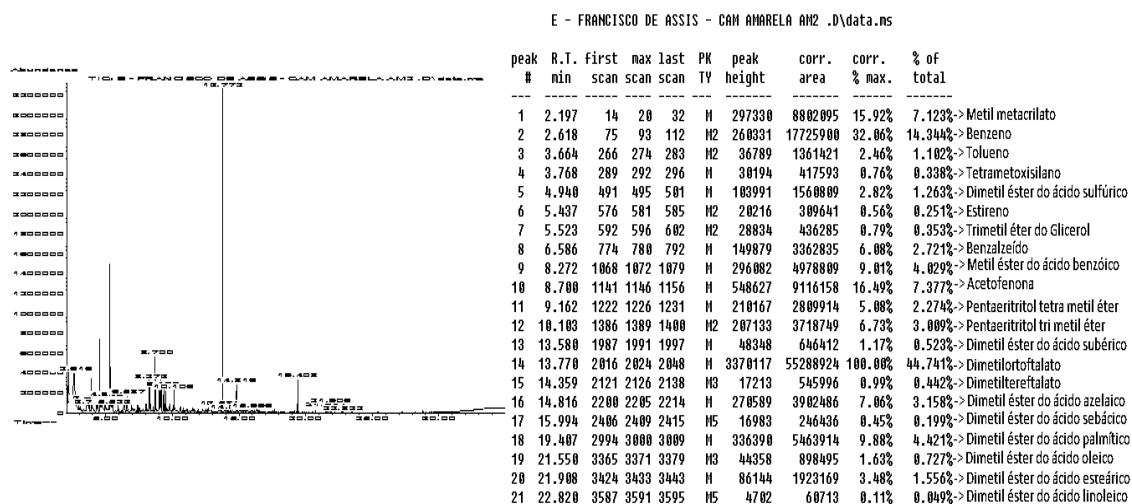


Fig. 6-7 - Pirograma da camada amarela da amostra 26-11-02.

Nesta tinta são detetáveis os dois ácidos gordos saturados, palmítico e esteárico, e o ácido dicarboxílico oriundo da autoxidação dos ácidos gordos do óleo. Nesta tinta a razão A/Z é de 0,71 confirmando o óleo usado como sendo secativo e tem uma razão p/s de 2,84, com uma valor dentro da gama do óleo de noz ($P/S \approx 2.2 - 3.2^{17}$), apesar do óleo de Soja ter um valor também muito próximo. São detetados ainda compostos que a resina alquídica é modificada. A presença do **MMA** indica que indicam que a resina alquídica é modificada com monómeros acrílicos, isto permite à tinta reter melhor a cor, libertar o solvente mais rapidamente, entre outras melhorias. Além disso a presença do ácido benzóico que é adicionado para controlar o tamanho das cadeias alquídicas, para não ficarem tão grandes tornando-se instáveis.

Por fim o benzeno, tolueno, benzaldeído e acetofenona são tudo produtos secundários da produção do estireno ou pirolisatos típicos da análise por THM-GC-MS do estireno. Isto sugere que foi utilizado estireno na resina alquídica, sendo esta uma modificação típica em tintas alquídicas, com o objectivo de acelerar o tempo de secagem da tinta. Para além disto, a componente alquídica constitui mais de 50% da resina, assim com menos de 50% de componente óleo, sendo a resina alquídica nesta camada classificada como no máximo média em óleo. Resumindo, esta resina alquídica é média em óleo e modificada com estireno.

6.3 Amostra 3 – Zona de platex avermelhado (margem)

A análise desta amostra focou-se na única camada diferente face às outras amostras, a camada vermelha. A análise por μ -DRX da camada vermelha revelou a presença de calcite, de dolomite, de rutilo (branco de titânio), identificou-se ainda litopone e clinocloro.

Na Fig. 6-8, a análise por FTIR- μ S revela que esta camada tem como aglutinante uma resina vinílica de **PVA/PVC** ([poli (acetato de vinilo) / poli (cloreto de vinilo)]).

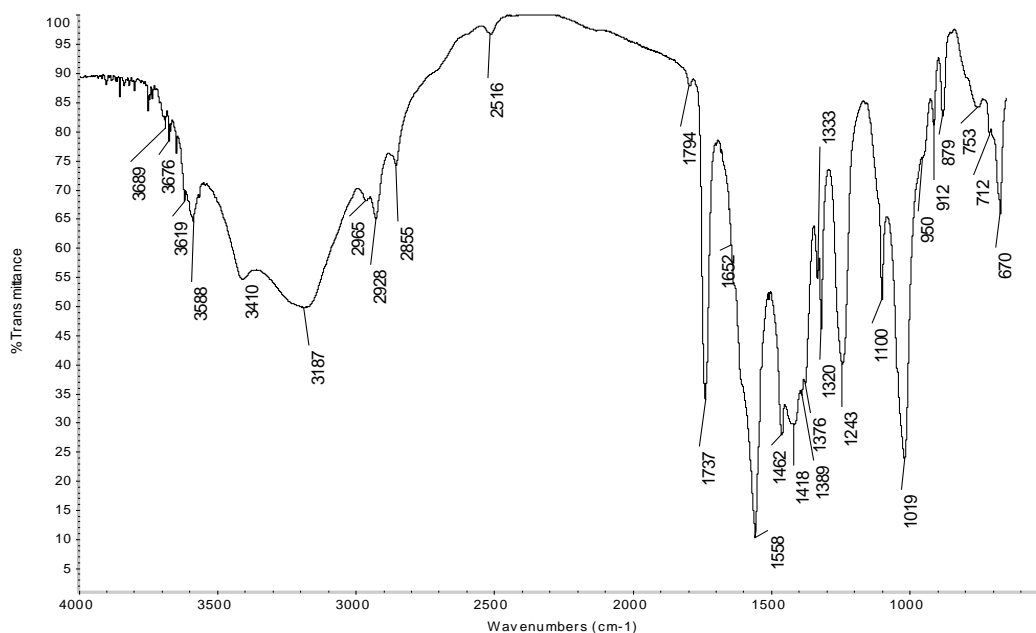


Fig. 6-8 - Espectro FTIR- μ S da camada amarela da amostra 26-11-03.

Esta afirmação é confirmada com a banda a 950 cm^{-1} das vibrações de esqueleto do **PVA** e **PVC**, com a banda a 1100 cm^{-1} de elongação **C-O** do **PVA**, com a banda a 1243 cm^{-1} da elongação **C-O** do grupo éster do **PVA**, com a elongação **C=O** do **PVA** a 1737 cm^{-1} , com a banda a 1376 cm^{-1} de deformação **C-H** e com as bandas a 1333 cm^{-1} e a 753 , respetivamente das deformações **C-H** e elongações **C-Cl** do **PVC**^{12,53}.

As bandas a 712 , 879 , 1418 , 1794 e 2516 cm^{-1} são as bandas características que confirmam a presença de carbonato de cálcio. As bandas a 912 , 3619 e 2689 cm^{-1} são típicas de materiais como a caulinite, que é um aluminossilicato. Por fim, a presença das bandas a 670 , 1019 e a 3676 cm^{-1} (banda intensificada nesta região) são atribuídos ao talco, $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.

As bandas a 1558 e 1652 cm^{-1} devem-se a vibrações denominadas amida II e amida I, respetivamente, que juntamente com as bandas a 1462 e 1320 se poderão dever a um pigmento orgânico ou a um corante.

Como a análise FTIR- μ S da camada vermelha apontava a presença de um aglutinante vinílico, não se justificou a utilização de derivatizante. O pirograma obtido por Py-GC-MS encontra-se na Fig. 6-9. A análise por Py-GC-MS confirma a identidade vinílica da resina, uma vez que o benzeno (2,670 *min*), tolueno (3,721 *min*), etilbenzeno (5,032 *min*), p-xileno (5,153 *min*), estireno (5,494 *min*), dihidronaftaleno (9,803 *min*), naftaleno (10,114 *min*) e metilnaftaleno (11,732 e 11,957 *min*) são produtos de pirólise quer do PVA, quer do PVC⁵⁴. Já o diclorobenzeno (7,793 *min*) e o bifenilo (12,852 *min*) são característicos apenas do PVC.

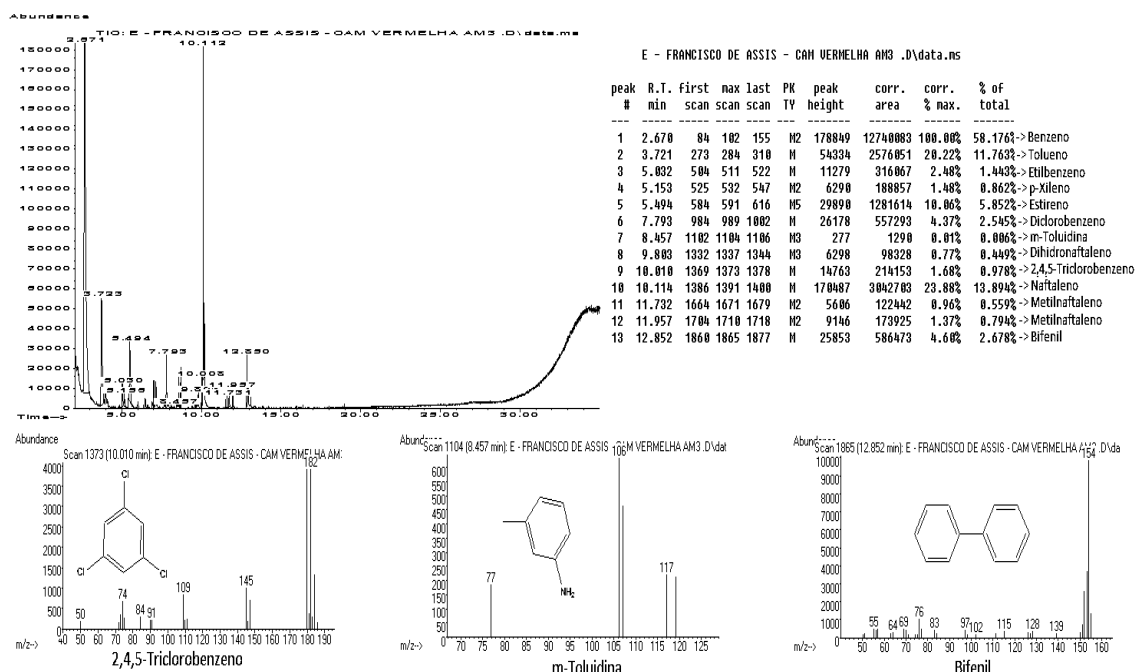


Fig. 6-9 - Pirograma Py-Gc-MS da camada vermelha da amostra 26-11-03, com os espectros de massa dos fragmentos identificados como 2,4,5-Triclorobenzeno, m-Toluidina e Bifenil.

Um ponto de destaque é o surgimento simultâneo do 2,4,5-triclorobenzeno a eluir aos 10,010 *min* e de um pequeno pico identificado a eluir aos 8,457 *min* como sendo m-toluidina a (m/z característicos⁴⁵ são 16,107,77) que associados às bandas amida I e amida II nos espectros de IV, típicas de pigmentos azo, indicam que há uma forte possibilidade de a cor vermelha da camada se dever a um pigmento do tipo Naftol AS PR112, com fórmula molecular $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_2$ e cuja estrutura se apresenta na Fig. 6-10.

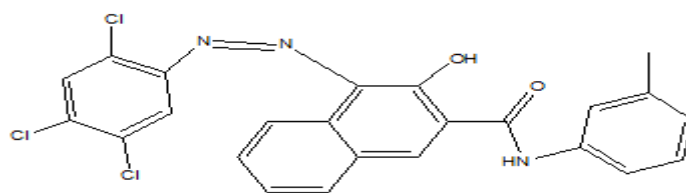


Fig. 6-10 - Estrutura Molecular do Pigmento PR112.

6.4 Amostra 4 – Fundo do canto inferior direito

Nesta amostra foi analisada a camada preta. A análise por μ -DRX permitiu a identificação de wurtzite, rutilo, calcite, dolomite, quartzo e clinoclouro. A análise por FTIR desta camada (Fig. 6-11) possibilitou a identificação do aglutinante como uma resina alquílica, devido às bandas a 1068, 1120, 1172, 1286, 1731, 2856, 2927 e 3014 cm^{-1} . O espectro IV indica também a presença de dolomite, com as bandas a 729, 881, 1429, 1817 e a 2526 cm^{-1} . A banda a 798 cm^{-1} poderá ser atribuída ao quartzo que é identificado por μ -DRX.

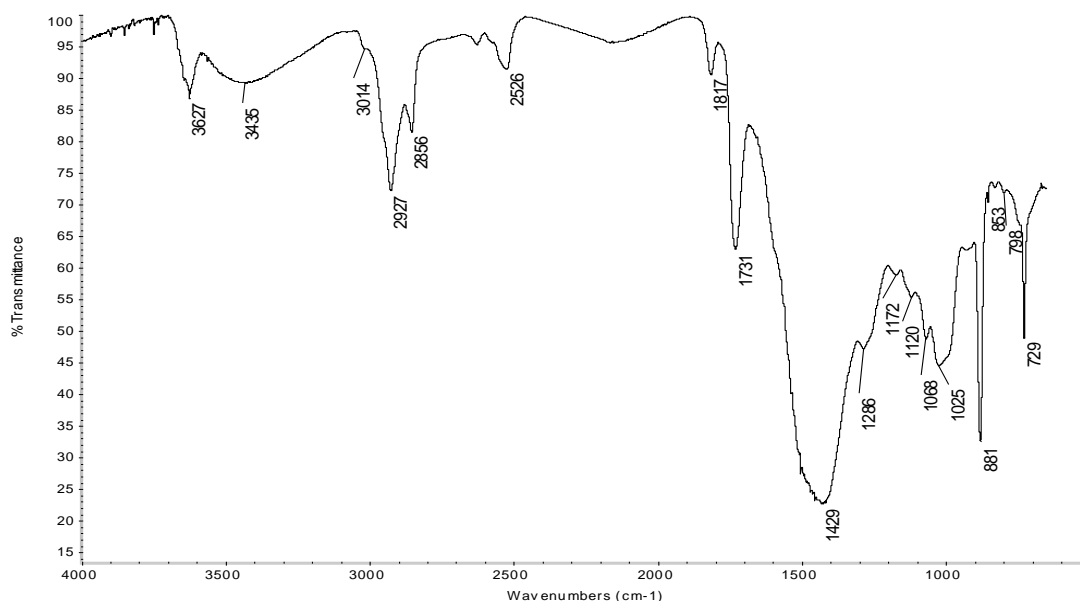


Fig. 6-11 - Espectro de IV obtido por FTIR- μ S da camada preta da amostra 26-11-04.

Para a camada preta utilizou-se novamente o derivatizante devido a ter sido identificada por FTIR uma resina alquílica. Assim, a análise por THM-GC-MS desta camada preta está representada na Fig. 6-12.

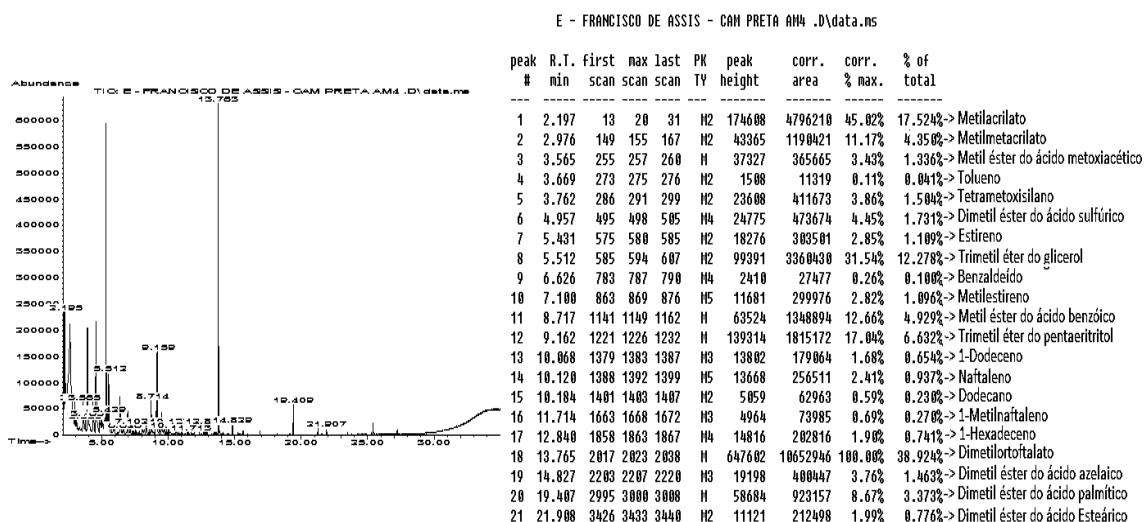


Fig. 6-12 - Pirograma obtido por THM-GC-MS da camada preta da amostra 26-11-04.

A análise por THM-GC-MS, confirma que a resina presente é alquílica, dada a presença do dimetilortoftalato (do ácido ftálico), do éter trimetílico do pentaeritritol, do éter trimetílico do glicerol (forma triglicérida dos ácidos gordos), do ácido azelaico (clivagem oxidativa dos ácidos gordos insaturados, como o oleico ou linoleico, que já não se detetam) e os ácidos palmítico e esteárico. Esta tinta desta camada apresenta uma razão P/A de 0,43 e uma razão P/S de 4,34 que identificam o óleo da resina alquílica como secativo e dentro da gama P/S do óleo de papoila. A componente alquílica da tinta constitui mais de 40% do total da tinta, pelo que com menos de 60% de componente óleo, esta resina se classifica como no máximo média em óleo. Os dois monómeros acrílicos dever-se-ão à camada superior, visto que a camada superior da região de onde foi tirada esta amostra tem a mesma cor da amostra 26-11-01. O ácido metoxiacético é utilizado como solvente e o ácido benzóico como agente controlo do tamanho dos polímeros alquílicos. Todos os outros componentes aromáticos, alifáticos e vinílicos detetados, como o tolueno, estireno, benzaldeído, metilestireno, naftaleno, 1-dodeceno, dodecano, metilnaftaleno e 1-metilnaftaleno, são todos comuns em pigmentos pretos com base em matéria orgânica calcinada.

Das restantes análises feitas por FTIR *in situ*, verificou-se, apesar da má qualidade dos espectros, por causa do ruído instrumental, que no ponto 1 da Fig. 4-7, numa zona branca do quadro, foi possível identificar (Fig. 6-13) barite (bandas a 608, 1082, 1114 e 1179 cm^{-1}) e calcite (bandas a 712, 879, 1436 e 1789 cm^{-1}) e o aglutinante como uma da resina vinílica (bandas a 673, 1237, 1356, 1436, 1563 e 1735 cm^{-1}).

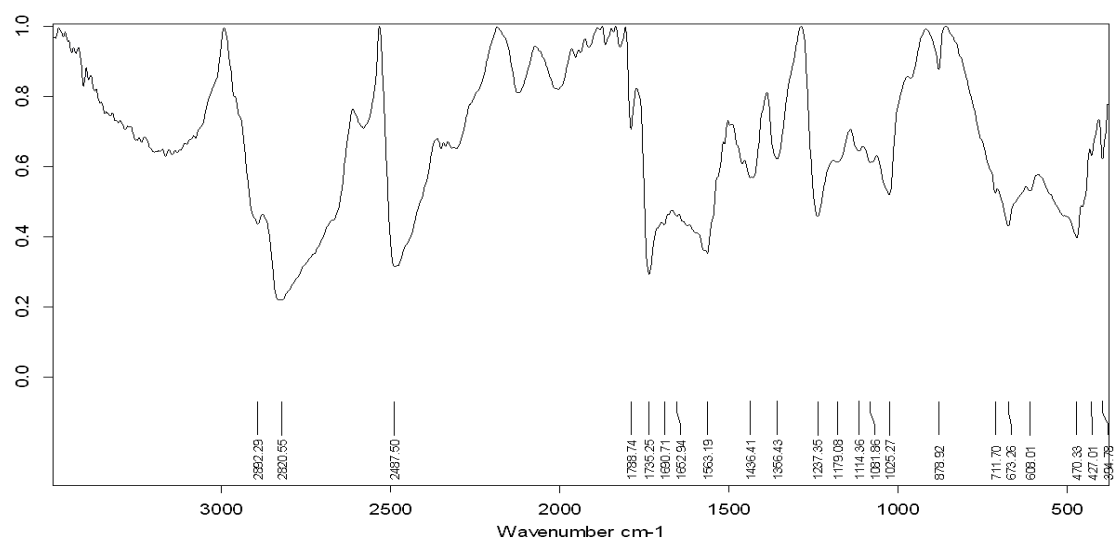


Fig. 6-13 - Espectro FTIR *in situ* em transmitância da região branca do quadro “Francisco de Assis”.

A análise do ponto 3 da Fig. 4-7, obtida por FTIR *in situ* (Fig. 6-14), uma zona de um tom preto brilhante, identificou o aglutinante utilizado como sendo vinílico como indicam as bandas a 963, 1125, 1257, 1331, 1380, 1432 e a 2927 cm^{-1} .

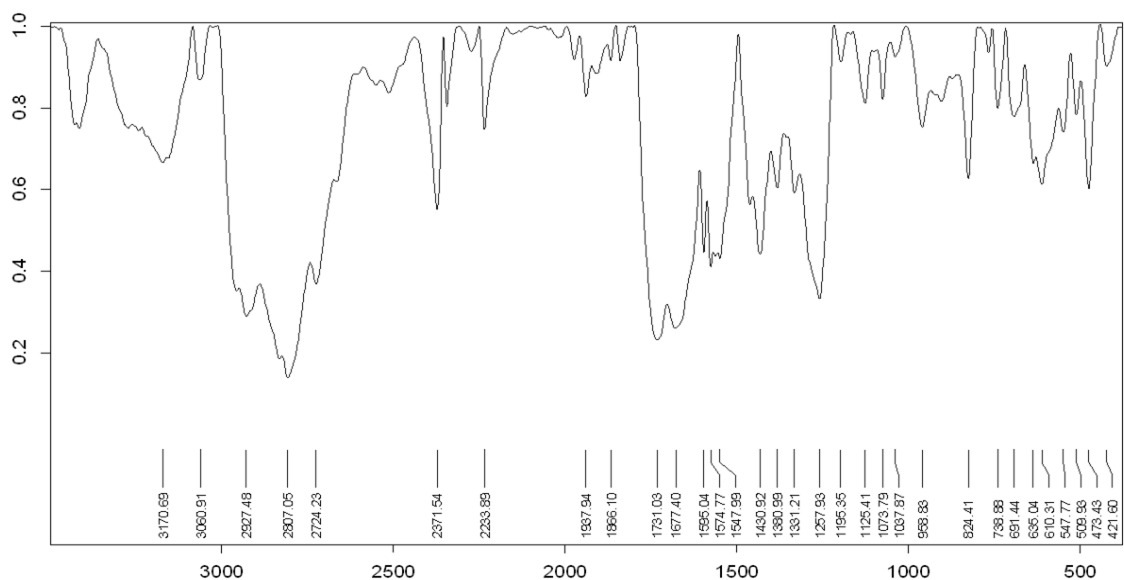


Fig. 6-14 - Espectro FTIR *in situ* da região preta brilhante do quadro “Francisco de Assis”.

As restantes análises feitas por FTIR *in situ*, nada acrescentam. O espectro do ponto 4 da Fig. 6-15 apresenta demasiado ruído para se tirar alguma conclusão e o do ponto 5, vermelho, apenas permitiu a deteção de celulose da madeira do suporte, pelo que nenhum destes dois espectros será apresentado. Na Tabela 28, encontra-se o resumo com a caracterização das camadas analisadas para cada amostra e com os resultados obtidos por FTIR *in situ*, da obra de Álvaro Lapa “Francisco de Assis”.

Tabela 28 - Resumo com as camadas estudadas para cada amostra e dos pontos analisados por FTIR *in situ*

| Amostra | Camada | Aglutinante | Pigmento(s) | Cargas |
|--|--|---|--|--|
| 26-11-01 | Superficial (fundo bege do quadro) (Ponto 2 da (Fig. 4-7)) | Acrílico (MMA + nBA + n-BMA) | Rutilo (TiO ₂) | Dolomite (MgCO ₃ .CaCO ₃) + Calcite (CaCO ₃) + Caulinite (aluminossilicato) + barite (BaSO ₄) |
| | Bege | Alquílico modificado por óleo de papoila (Ácido ftálico + Pentaeritritol) | Rutilo (TiO ₂) + Crocoite (PbCrO ₄) | Caulinite + barite + |
| | Branca (preparação) | | Rutilo (TiO ₂) + Litopona (BaSO ₄ + ZnS) | Talco Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ + Dolomite + Calcite |
| 26-11-02 | Amarela | Alquílico modificado por óleo de noz (Ácido ftálico + Pentaeritritol) | Crocoite (PbCrO ₄) | Calcite + Silicatos |
| 26-11-03 | Vermelha | Copolímero Vinílico (PVA + PVC) | PR112 (C ₂₄ H ₁₆ Cl ₃ N ₃ O ₂) | Calcite + Talco + Caulinite |
| 26-11-04 | Preta | Alquílico modificado por óleo de papoila (Ácido ftálico + Pentaeritritol) | | Wurtzite (ZnS) + rutilo + calcite + dolomite+ quartzo (SiO ₂) + clinocloro (Mg,Fe ²⁺) ₅ Al(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) 8 |
| Ponto 1 (região branca) da (Fig. 4-7) | | Polímero vinílico | | Barite + Calcite |
| Ponto 3 (região preta brilhante) da (Fig. 4-7) | | Polímero vinílico | Não identificados | |

7 Conclusão final

No final desta dissertação, há muitas ilações que se podem tirar. Em primeiro lugar, a combinação das técnicas FTIR- μ S, FTIR *in situ* e PY-GC-MS, mais concretamente THM-GC-MS, revelou-se uma mais-valia para a análise de tintas alquílicas.

Enquanto o FTIR- μ S identifica o tipo de resina, dando também pequenas indicações sobre a estrutura do polímero alquílico, e discrimina com facilidade as cargas inertes e alguns pigmentos inorgânicos, o FTIR *in situ*, devido a permitir obter uma boa parte do espectro no infravermelho longínquo, contém bandas que permitem identificar mais pigmentos inorgânicos.

A técnica de THM-GC-MS permite identificar com facilidade os vários componentes de uma resina alquílica (ácido dibásico, álcool polihídrico e ácidos gordos do óleo). A pirólise de tintas alquílicas consegue gerar os pirolisatos necessários para ajudar a caracterizar os pigmentos orgânicos que nelas se podem encontrar. Contudo, foi necessário recorrer duas vezes à técnica de Py-GC-MS (sem derivatizante) para se conseguir discernir corretamente os pigmentos da tinta **WN730** e **WN680**. Verificou-se ainda que o método usado para THM-GC-MS foi o indicado para a caracterização dos polímeros alquílicos.

Em relação às tintas «Griffin Fast Drying Oil Colour», foi possível identificar os seus pigmentos e cargas inertes. Foi possível verificar que todas as tintas têm como base a mesma estrutura polimérica, tendo o anidrido ftálico sendo o monómero base para originar o ácido dibásico e o pentaeritritol como álcool polihídrico. Foi identificado em todas as tintas o ácido isoftálico e em algumas ainda surge o tereftálico, revelando a utilização dos 3 tipos mais comuns de ácido dibásico. Em relação ao óleo que modifica o polímero alquílico, foi possível identificar os ácidos gordos típicos após secagem da tinta, mas a presença de óleo de rícino hidrogenado adultera a razão P/S, tornando-a pouco fidedigna de ser utilizada. Foi ainda possível determinar que as resinas alquílicas presentes se classificam algumas como curtas e outras como médias em óleo.

A nível de comportamento das tintas face ao fotoenvelhecimento, foi evidente que a tinta que mais alterações sofreu foi a **WN263**, azul ultramarino, que ficou a nível de cor mais azul e mais clara (por degradação da estrutura do pigmento) e também muito quebradiça. Destacar ainda que o parâmetro de luminosidade das tintas pode ser traduzido visualmente com o fotoenvelhecimento, por perda ou aumento de brilho.

De uma maneira geral, as tintas com pigmentos inorgânicos são as que apresentam comportamento mais quebradiço, precisamente porque tendem a juntar ao aumento de Tg um possível efeito catalítico. Por outro lado, as tintas mais orgânicas apresentam menos tendência a quebrar pela geração de ligações de hidrogénio, que acabam por compensar as ligações cruzadas. Por fim, os casos mais impressionantes são as ftalocianinas. Em especial a ftalocianina de cobre, do azul ftalo, após 8 semanas, apresenta poucas alterações mecânicas e de cor. A componente organometálica pode explicar este efeito, pois a presença do metal cobre ligado à ftalocianina leva a um excesso dos metais que são conhecidos por em dose elevada inibirem a propagação de radicais peróxido, inibindo assim a formação de novas ligações cruzadas e impedindo que fique quebradiça. Tudo isto, juntando à elevada estabilidade pelo qual são conhecidas as ftalocianinas, ajudando a perceber a manutenção da cor com as 8 semanas. Estes dados significam que se um pintor escolher a cor azul ultramarino **WN263**, ao fim de uma centena de anos na galeria de um museu, a tinta ficará mais azul, mas tenderá a quebrar-se se alguém lhe tocar. Já se utilizar o azul ftalo **WN514**, mesmo passada uma centena de anos na galeria do museu, a tinta mantém as suas propriedades mecânicas e a sua cor. A nível do polímero alquílico, a fotodegradação incidiu sobretudo nos ácidos gordos criando novas ligações cruzadas por oxidação e levando ao endurecer da tinta.

Em relação ao estudo da obra “Francisco de Assis”, recorrendo às três técnicas centrais deste trabalho, com a ajuda da técnica de μ -DRX e aleando ao conhecimento sobre as tintas alquílicas e pigmentos obtido com as tintas comerciais, foi possível identificar a composição de todas as camadas das amostras e ainda obter alguma informação sobre dois pontos extra para o qual não foi feita amostragem. A ausência do caso do óleo de rícino hidrogenado permitiu identificar o óleo das tintas alquílicas utilizadas por Álvaro Lapa. Em dois casos o valor de P/S encaixa-se melhor na gama do óleo de papoila e em um outro caso, encaixa-se na gama do óleo de noz.

7.1 Perspetivas Futuras

Este caso de estudo veio também revelar a necessidade de utilizar pelo menos estas 4 técnicas em conjunto para se fazer uma caracterização mais completa, quando se estuda uma obra, uma vez que ao contrário das tintas comerciais que têm reduzida gama de materiais inorgânicos, as tintas aplicadas nos quadros têm muitos compostos que apenas a técnica μ -DRX conseguiu detetar.

A nível de propostas de continuidade deste trabalho, será importante definir um método de análise que permita perceber as proporções de cada ácido gordo do óleo de rícino hidrogenado que foi adicionado, ou tentar obter informação junto dos fabricantes das tintas. Sem essa informação, sempre que o óleo de rícino hidrogenado esteja presente, a razão P/S torna-se inviável para identificar o óleo da tinta alquílica modificada. Para além do estudo de fotoenvelhecimento, poderão ser realizados outros estudos de envelhecimento artificial, assim como estudo sobre o efeito de agentes de poluentes, como o SO_2 , que poderão ter mais impacto na degradação dos polímeros alquílicos. Assim, os próximos passos nesta área passam por perceber como é que os diversos pigmentos afetam melhor ou pior esse efeito negativo por parte do SO_2 devido à degradação por hidrólise ácida dos grupos ftalato²⁰, assim com a combinação destas informações com as obtidas por fotoenvelhecimento, obter-se-ia uma indicação da durabilidade e da resistência química e fotoquímica das tintas, de modo a que os artistas possam ter uma ideia do que acontecerá às obras com o decorrer do tempo.

Outro ponto futuro a ter em conta, é tentar encontrar um mecanismo de acompanhamento deste tipo de trabalho científico, por artistas. Desta maneira poderá ocorrer a transferência de *know how* e visão futura nas duas áreas.

8 Referências Bibliográficas

- (1) António João Cruz *As Cores dos Artistas – História e ciência dos pigmentos utilizados em pintura*; Apenas Livros: Lisboa, 2004.
- (2) Dutta, N.; Karak, N.; Dolui, S. K. *Progress in Organic Coatings* **2007**, 58, 40–45.
- (3) Vázquez, C.; Maier, M.; Parera, S.; Yacobaccio, H.; Solá, P. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2008**, 391, 1381–1387.
- (4) Blaško, J.; Kubinec, R.; Husová, B.; Přikryl, P.; Pacáková, V.; Štulík, K.; Hradilová, J. *J. Sep. Science* **2008**, 31, 1067–1073.

- (5) Sarmiento, A.; Pérez-Alonso, M.; Olivares, M.; Castro, K.; Martínez-Arkarazo, I.; Fernández, L.; Madariaga, J. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2011**, 399, 3601–3611.
- (6) Andreotti, A.; Bonaduce, I.; Colombini, M. P.; Gautier, G.; Modugno, F.; Ribechini, E. *Anal. Chem.* **2006**, 78, 4490–4500.
- (7) Colombini, M. .; Modugno, F.; Giannarelli, S.; Fuoco, R.; Matteini, M. *Microchemical Journal* **2000**, 67, 385–396.
- (8) Maria Luisa Gómez González *Examen científico aplicado a la conservación de obras de arte*; Ministerio de Cultura, Dirección General de Bellas Artes y Archivos, Instituto de Conservación y Restauración de Bienes Culturales: Madrid, 1994.
- (9) José Carlos Patrício dos Santos Frade "Caracterização de vernizes de pinturas em cavalete e estudo do seu processo de envelhecimento por microespectroscopia de IV e por espectrometria de massa." Tese de mestrado em Química analítica Aplicada, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa: Lisboa, 2006.
- (10) Fabbri, D.; Chiavari, G.; Ling, H. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2000**, 56, 167–178.
- (11) Patricia Schossler "Caracterização Química de Materiais Pictóricos Artísticos: Acrílicos e Vinílicos." Tese de Mestrado em Química Orgânica, Universidade Federal de Minas Gerais: Belo Horizonte, 2001.
- (12) Thomas Learner *Analysis of Modern Paints – Research in conservation*; Getty Publications: Los Angeles, 2004.
- (13) alkyd resin (chemical compound) -- Britannica Online Encyclopedia <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/15764/alkyd-resin> (acedido a 1 de Julho, 2012).
- (14) H. Panda *Alkyd Resins Technology Handbook*; Asia Pacific Business Press Inc: Delhi, 2010.
- (15) Alkyd paint and paint driers.† online PDF viewer.: <http://findpdf.net/pdf-viewer/Alkyd-paint-and-paint-driers.html> (acedido a 8 de Agosto, 2012).
- (16) Thurmond, C.; Hempel, A.; Marling, P. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1951**, 28, 354–356.
- (17) Cappitelli, F.; Learner, T.; Chiantore, O. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2002**, 63, 339–348.
- (18) Ploeger, R.; Scalarone, D.; Chiantore, O. *Journal of Cultural Heritage* **2008**, 9, 412–419.
- (19) Mallégol, J.; Lemaire, J.; Gardette, J.-L. *Progress in Organic Coatings* **2000**, 39, 107–113.
- (20) Perrin, F. X.; Irigoyen, M.; Aragon, E.; Vernet, J. L. *Polymer Degradation and Stability* **2000**, 70, 469–475.
- (21) Challinor, John M. Thermally assisted hydrolysis and derivatisation techniques for the characterisation of organic materials., Curtin University of Technology, School of Applied Chemistry.: Curtin, 1998.
- (22) Plenderleith, H. *Studies in Conservation* **1998**, 43, 129–143.
- (23) Palazzi, S. *Analisi chimica per l'arte e il restauro: principi, tecniche, applicazioni*; Nardini, 1997.
- (24) Matteini, M.; Moles, A. *Scienza e restauro: metodi di indagine*; Nardini, 1990.
- (25) M. R. Derrick; D. Stulik; J. M. Landry *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*.
- (26) José Carlos Patrício dos Santos Frade "Aplicação da Microespectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier à Caracterização de Camadas de

- Acabamento de Pinturas de Cavalete", Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa: Lisboa, 2003.
- (27) R. M. Silverstein; F. X. Webster; D. J. Kiemle *Spectrometric Identification of organic compounds*; John Wiley & Sons: Nova Iorque, 2005.
- (28) Learner, T. *Studies in Conservation* **2001**, 46, 225–241.
- (29) Serban C. Moldoveanu *Analytical pyrolysis of natural organic polymers*; Elsevier: Estados Unidos da América, 1998; Vol. 20.
- (30) Pedro Alexandre Santos Leitão Caetano Alves "Estudo do efeito de pigmentos no envelhecimento de aglutinantes por recurso à microespectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e à cromatografia gasosa-espectrometria de Massa." Tese de mestrado em Química Aplicação ao Património Cultural, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa: Lisboa, 2007.
- (31) José Carlos Patrício dos Santos Frade "A Laca: Identificação das origens e das técnicas. Tese de Doutoramento em Engenharia Florestal e dos Recursos Naturais", Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa: Lisboa, 2011.
- (32) Pitthard, V.; Stanek, S.; Griesser, M.; Muxeneder, T. *Chromatographia* **2005**, 62, 175–182.
- (33) Asperger, A.; Engewald, W.; Fabian, G. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2001**, 61, 91–109.
- (34) 110-001_understand_color_en.pdf <http://ebookbrowse.com/understand-color-en-pdf-d306138413> (accessed Aug 4, 2012).
- (35) <http://www.jiscdigitalmedia.ac.uk/images/cielab.gif> (accessed Oct 21, 2012).
- (36) Valenzano, L.; Noël, Y.; Orlando, R.; Zicovich-Wilson, C.; Ferrero, M.; Dovesi, R. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)* **2007**, 117, 991–1000.
- (37) Infrared Spectra of U.S. Automobile Original Topcoats (1974–1989): I. Differentiation and Identification Based on Acrylonitrile and Ferrocyanide C \equiv N Stretching Absorptions
http://www.astm.org/DIGITAL_LIBRARY/JOURNALS/FORENSIC/PAGES/JFS13924J.htm (accessed Aug 21, 2012).
- (38) Laboratories, S. R. *Sadtler Handbook of Infrared Spectra 0855014415*; HiNGE CRACKED.; Sadtler Research Laboratories, 1978.
- (39) <http://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S1387181108001996-gr1.jpg> (acedido a 22 de Outubro, 2012).
- (40) Vaculíková, L.; Plevová, E.; Vallová, S.; Koutník, I. *Acta Geodyn. Geomater* **2011**, 8, 59–67.
- (41) Hashimoto, K.; Toukai, N. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2003**, 195, 275–282.
- (42) Shurvell, H. F.; Pinzuti, L. *Canadian Journal of Chemistry* **1966**, 44, 125–136.
- (43) Ziminov, A.; Ramsh, S.; Terukov, E.; Trapeznikova, I.; Shamanin, V.; Yurre, T. *Semiconductors* **2006**, 40, 1131–1136.
- (44) Borker, P.; Salker, A. V. *Indian journal of chemical technology* **2006**, 13, 341.
- (45) Russell, J.; Singer, B.; Perry, J.; Bacon, A. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2011**, 400, 1473–1491.
- (46) Papliaka, Z. E.; Andrikopoulos, K. S.; Varella, E. A. *Journal of Cultural Heritage* **2010**, 11, 381–391.

- (47) Learner, T.; Smithen, P.; Krueger, J. W.; Schilling, M. R. *Modern Paints Uncovered: Proceedings from the Modern Paints Uncovered Symposium, May 16-19, 2006, Tate Modern, London*; Getty Publications, 2008.
- (48) *Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology*; Colombini, P. M. P.; Modugno, F., Eds.; 1st ed.; Wiley, 2009.
- (49) Sonoda, N. *Studies in Conservation* **1999**, 44, 195–208.
- (50) Christensen, P. A.; Dilks, A.; Egerton, T. A.; Lawson, E. J.; Temperley, J. *Journal of materials science* **2002**, 37, 4901–4909.
- (51) McKinney, J. D.; Mitchell, B. R.; Sebulsky, R. T. Method for preparing crystalline aluminosilicate cracking catalysts **1978**.
- (52) Izzo, F. C. <1982> **2011**.
- (53) Lv, J.; Feng, J.; Zhang, W.; Liu, Y.; Wang, Z.; Zhao, M.; Cai, Y. Discrimination of Carbonate-Containing and Carbonate-Free Polyvinyl Chloride with Fourier Transform Infrared Microscopy and Raman Spectroscopy <http://www.spectroscopyonline.com/spectroscopy/Articles/Discrimination-of-Carbonate-Containing-and-Carbona/ArticleStandard/Article/detail/778049> (acedido a 22 de Setembro, 2012).
- (54) Fabbri, D. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2001**, 58, 361–370.
- (55) Song, J.; Peng, P. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2010**, 87, 129–137.
- (56) Óleo Alquídico Griffin Winsor & Newton - Pintura - Óleo - Tintas - Artísticas - Ponto das Artes <http://www.pontodasartes.com/pt/catalogo/pintura/oleo/tintas/artisticas/oleo-alquidico-griffin-winsor-newton/> (accessed Sep 22, 2012).
- (57) July 16, 2012 Issue | Chemical & Engineering News <http://cen.acs.org/magazine/90/09029.html> (acedido a 22 de Setembro, 2012).
- (58) MSDS - 86460 <http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=PT&language=pt&productNumber=86460&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Faldrich%2F86460%3Flang%3Dpt> (acedido a 22 de Setembro, 2012).
- (59) MSDS - 332828 <http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=PT&language=pt&productNumber=332828&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Faldrich%2F332828%3Flang%3Dpt> (acedido a 22 de Setembro, 2012).
- (60) MSDS - 179957 <http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=PT&language=pt&productNumber=179957&brand=SIAL&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Fsial%2F179957%3Flang%3Dpt> (acedido a 22 de Setembro, 2012).
- (61) MSDS - 33097-U http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=PT&language=es&productNumber=33097-U&brand=SUPELCO&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Fsupelco%2Fcb_000471%3Flang%3Dpt%26region%3DPT (acedido a 22 de Setembro, 2012).

Anexos

Anexo A – Difractogramas da obra “Francisco de Assis” de Álvaro Lapa.

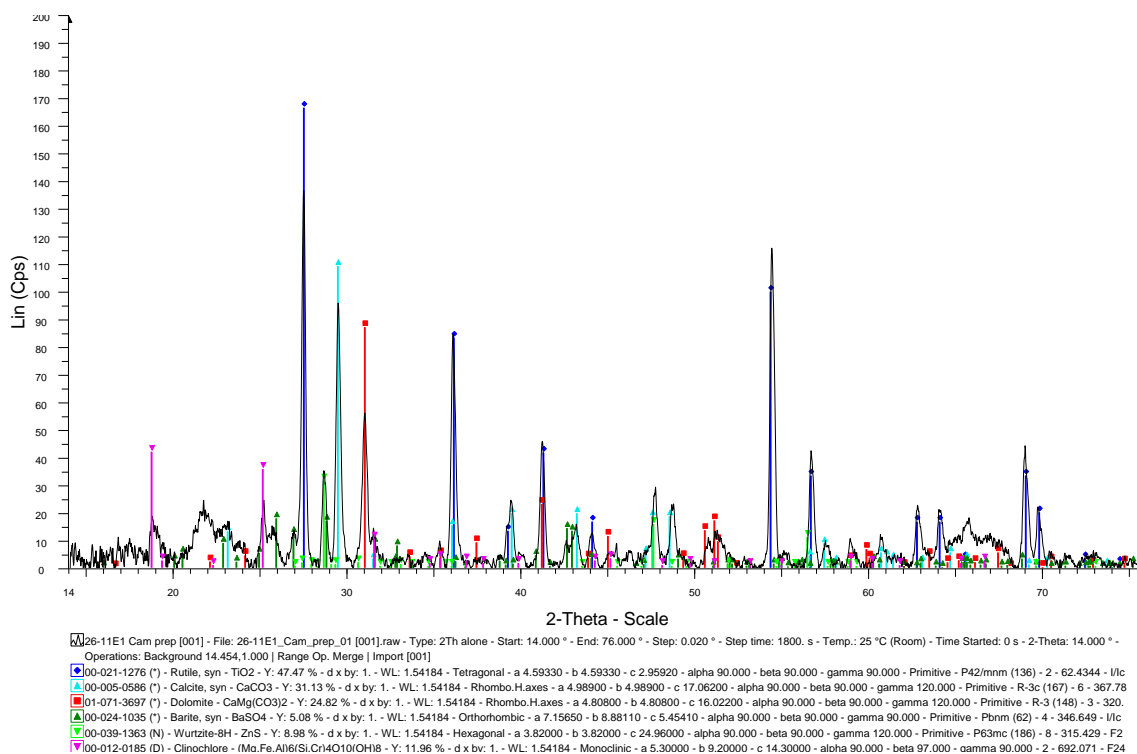


Fig. A-1 – Difractograma da Camada Branca de preparação da amostra 26-11-01.

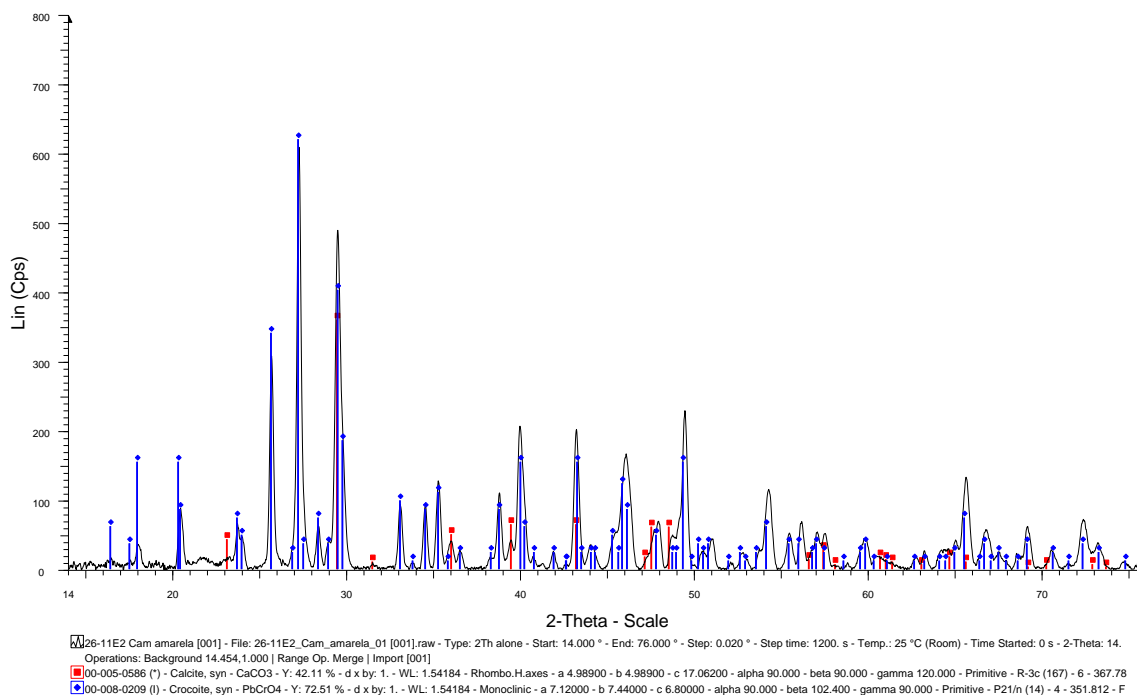


Fig. A-2 – Diffractograma da camada amarela da amostra 26-11-02.

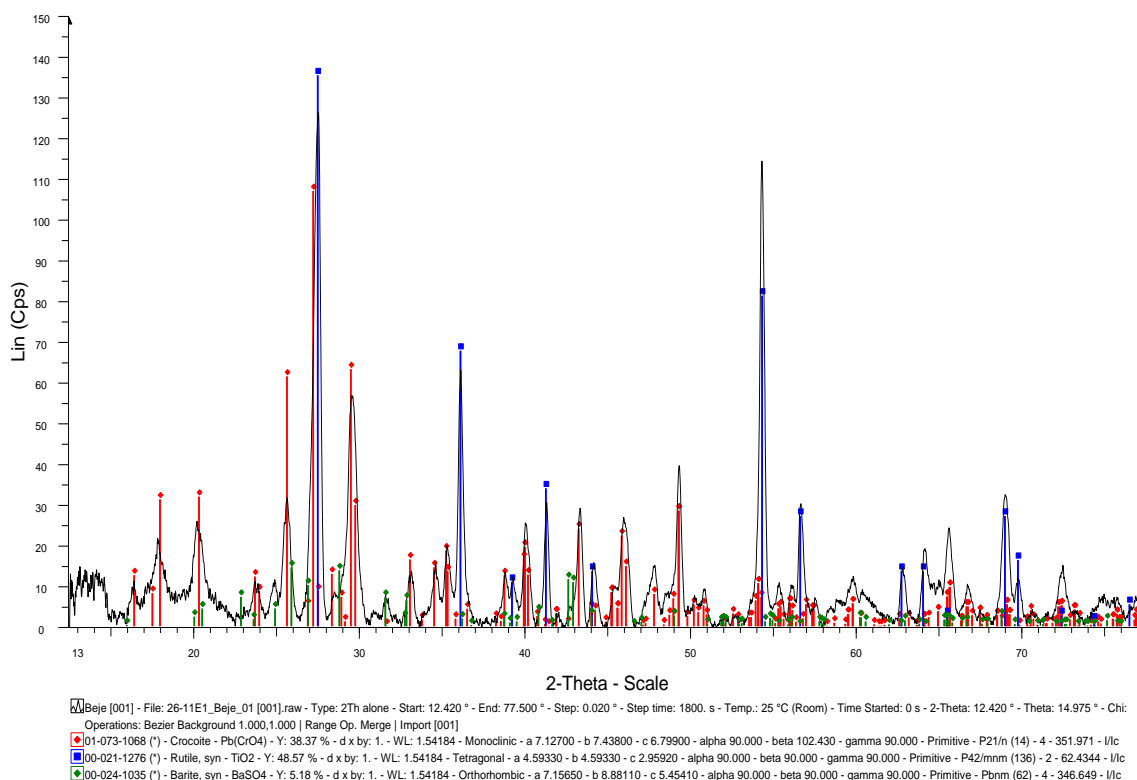


Fig. A-3 - Diffractograma da camada bege da amostra 26-11-01.

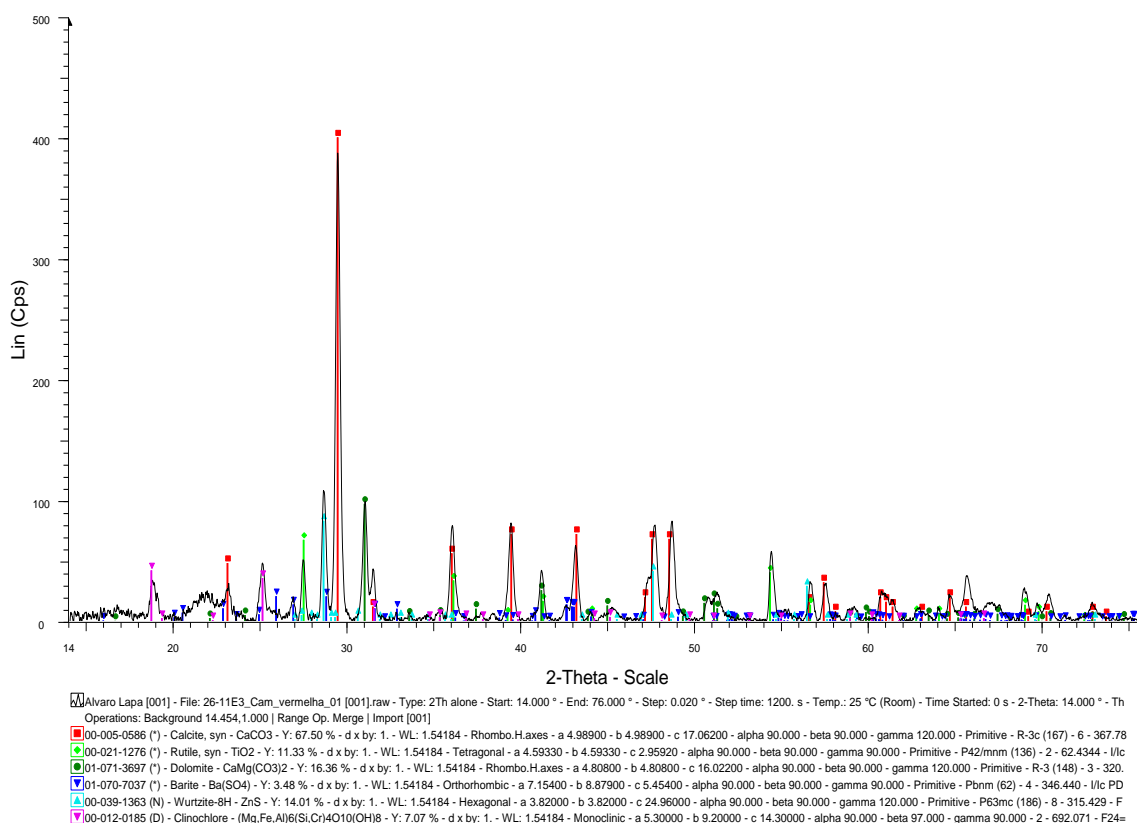


Fig. A-4 - Difractograma da camada vermelha da amostra 26-11-03.

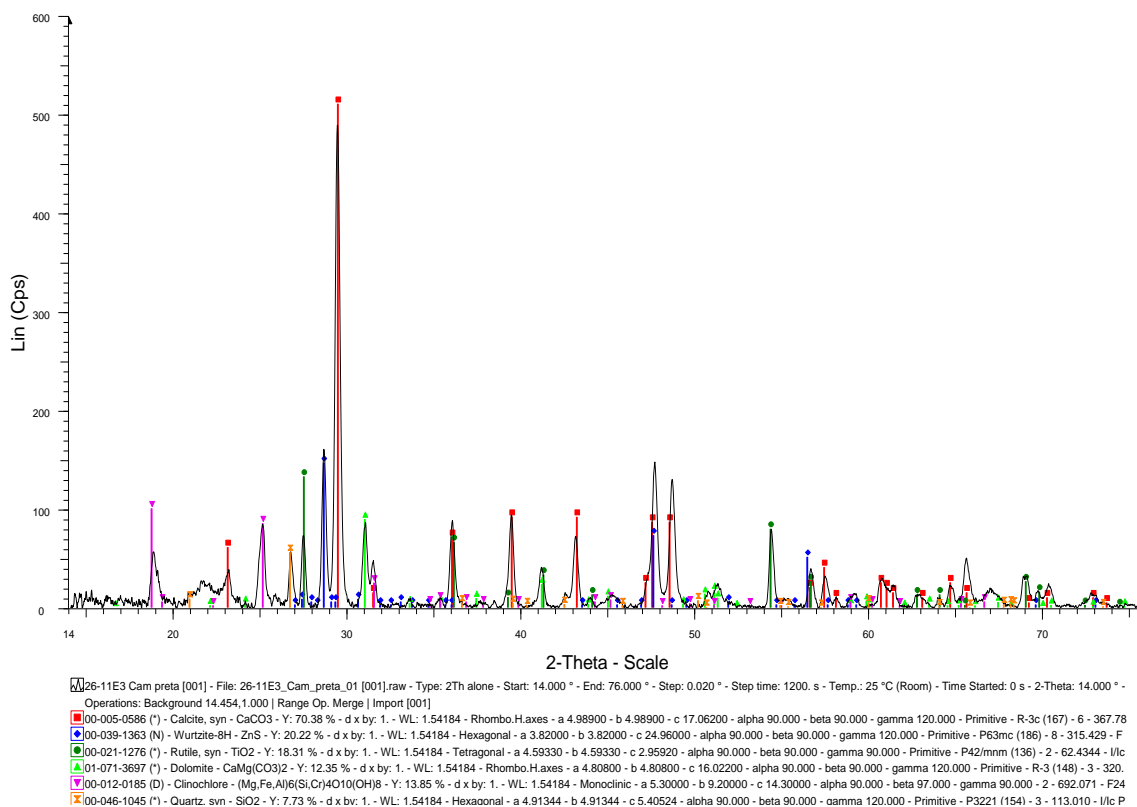


Fig. A-5 - Difractograma da camada preta da amostra 26-11-04.

Anexo B - Relatório de contas

Os gastos iniciais começam com a compra das tintas, os preços foram baseados na loja “Ponto das Artes”,⁵⁶ por ter o preço relativamente próximo em relação ao qual as tintas foram adquiridas, na loja dentro da Faculdade de Belas Artes da Universidade de Lisboa. Todas as tintas são Griffin™ Fast Drying Oil Colour da Winsor & Newton. As tintas não têm todas o mesmo custo sendo estes discriminados na Tabela 28

Além do preço das tintas, houve gastos em outras coisas, para a técnica THM-GC-MS, foi preciso utilizar uma embalagem de 100 *ml* derivatizante **TMAH** (Sigma-Aldrich®, 25 % (*m/m*) em metanol). Foi possível saber também o preço de um novo filamento caso a sua deterioração ou deformação devido a uso assim o justifique. Foram também precisas duas barquetas de quartzo para esta dissertação, visto que o uso do **TMAH** tende a degrada-las com o tempo, tornando-as frágeis podendo partir, especialmente nas extremidades da barqueta, apresenta-se na Tabela 28 os dados referentes a estes custos.

Os restantes gastos prendem-se com os gastos com o Hélio, onde se utilizou uma garrafa de Hélio, não foi possível saber ao certo o preço, visto ser a DGPC que faz a encomenda, contudo sabendo que o litro de Hélio (**He**) está nos estados unidos⁵⁷ a 15 \$ (11,55 €), consegue-se saber quanto custam 50 *L* de Hélio, o tamanho da botija de gás utilizada. Há também gastos relacionados com o Azoto, comprado Air Liquide™ por intermédio da LisboaGás, sendo estes gastos também adicionados à Tabela 28. Apresenta-se no fim da tabela o total de todos os gastos aqui enumerados e que representam praticamente o gasto total efetivo.

Tabela 29 - Tabela com os produtos comprados, e respetivos preços, com o preço total no fim.

| Produto | Preço + IVA (23%) |
|---|------------------------------|
| Griffin™ Fast Drying Oil Colour - Azul Ceruleo (137) - 37 ml | 5,84 € |
| Griffin™ Fast Drying Oil Colour - Ultramarino Francês (263) - 37 ml | 4,05 € |
| Griffin™ Fast Drying Oil Colour - Preto Marfim (331) - 37 ml | 4,05 € |
| Griffin™ Fast Drying Oil Colour - Azul Ftalo (514) - 37 ml | 4,05 € |
| Griffin™ Fast Drying Oil Colour - Terra Siena Natural (552) - 37 ml | 4,05 € |
| Griffin™ Fast Drying Oil Colour - Azul Prussia (538) - 37 ml | 4,05 € |
| Griffin™ Fast Drying Oil Colour - Verde Ftalo (522) - 37 ml | 4,05 € |
| Griffin™ Fast Drying Oil Colour - Laca Escarlata (603) - 37 ml | 3,90 € |
| Griffin™ Fast Drying Oil Colour - Branco Titânio (644) - 37 ml | 4,05 € |
| Griffin™ Fast Drying Oil Colour - Vermelhão Hue (680) - 37 ml | 4,05 € |
| Griffin™ Fast Drying Oil Colour - Amarelo Winsor (730) - 37 ml | 4,05 € |
| Hidróxido de tetrametilamónio, 25 % (m/m) em metanol da Sigma-Aldrich® 100 ml | 22,50 € |
| Filamento para alta temperatura da marca Agilent-Technologies® | 138,60 € |
| 2 Barquetas de Quartzo para 1/4" probe da marca CDS Analytical inc. | 81,60 € |
| 50 L de Hélio | 710,33 € |
| 2 Reservatórios de 60 L de Azoto Líquido da LisboaGás | 583,02 € |
| TOTAL | 1582,24 € |

Anexo C - Relatório de Qualidade, Ambiente e Segurança

Ao longo de todo o trabalho realizado ao longo desta dissertação, foram tomadas uma série de precauções de modo a evitar contaminações entre amostras e que ao mesmo tempo garantem a segurança de manipulação. Na preparação dos filmes, deixou-se uma das extremidades por pintar Fig. 5-46 de modo a poder-se manusear a lâmina, evitando a contaminação dos filmes com os dedos e evitando os efeitos tóxicos e/ou nocivos associados aos solventes e aditivos utilizados na tinta antes de seca, como o *White Spirit*⁵⁸ (nocivo por ingestão, inalação ou em contacto com a pele, além de ser inflamável) ou a pequena quantidade de 2-butanona Oxima⁵⁹ na tinta (pode provocar lesões oculares além de ser nocivo para a pele e podendo ter efeitos cancerígenos).

No FTIR- μ S a utilização da célula de diamante, evita problemas de concentração da amostra existentes quando se usa **KBr**. O corte e manipulação é todo feito com bisturis e outros acessórios metálicos, limpos com etanol de lavagem entre cada tinta, evitando-se o contacto dos dedos com as amostras. Antes e depois de cada análise, a célula é lavada com uma mistura de igual volume de etanol e água de modo a lava-la de restos de outras amostra, sendo depois seca na estufa. Após verificada à lupa se a célula está limpa e seca, coloca-se a amostra na célula, que é manuseada com o auxílio de pinças próprias voltando a reduzir-se o contacto entre as mãos e a amostra.

No FTIR *in situ*, tenta-se minimizar o contacto direto entre o espectrofotómetro e os filmes de tinta, evitando contaminações. Existe ainda o cuidado de correr todas as semanas o programa interno de calibração, que tem os valores de fábrica das bandas obtidas de uma amostra de poliestireno no interior e compara os com o espectro obtido no teste e faz assim a correção automática dos valores obtidos.

Na colorimetria evita-se colocar o colorímetro diretamente sobre os filmes. O colorímetro é calibrado com dois alvos (branco e preto) com parâmetros colorimétricos definidos de fábrica. Durante o teste compara-se os valores de fábrica com os obtidos do teste, sendo a diferença corrigida nas análises seguintes.

É em relação ao Py-GC-MS e em particular em relação ao THM-GC-MS, que mais precauções foram tomadas tendo em conta os perigos das técnicas e a alta sensibilidade do GC-MS. Para garantir que o tamanho das amostras, para cada tinta, era aproximadamente o mesmo recolhe-se três amostras com o mesmo tamanho para eppendorfs fechados até serem utilizadas.

Cada amostra é retirada do eppendorf com uma agulha (devidamente lavada com etanol) e colocada na barqueta de quartzo, evitando a contaminação das mãos. A barqueta de quartzo antes e depois de cada análise é submetida a temperaturas de 1300 °C durante poucos segundos para garantir que qualquer vestígio de amostras anteriores e outras partículas do ar, se volatilizam. Após o processo de limpeza, a barqueta é virada com a abertura para baixo ou tapada com uma caixa de Petri até ser usada, evitando ao máximo a deposição de partículas suspensas no ar.

Após colocada a amostra na barqueta leva-se a até à hotte, onde com a ajuda de uma micro-seringa devidamente lavada por dentro com metanol, solvente usado no derivatizante, se adiciona a pequena quantidade de **TMAH**. Durante o processo para pôr o Py-GC-MS a trabalhar é preciso ter cuidado com todos os processos térmicos, tocar em alguma das peças do forno cerâmico ou no filamento pode resultar em queimaduras severas, por isso utilizam-se luvas apropriadas para este processo.

Em relação ao metanol⁶⁰, conhecido por ser um composto inflamável e tóxico por inalação, ingestão ou em contacto com a pele, utilizou-se luvas, de proteção e efetuou-se o processo de lavagem na hotte. Sendo que todos os restos de lavagem, com o metanol e restos de **TMAH**, são colocados num reservatório de reagentes perigosos.

O ponto mais perigoso, é o **TMAH**, comumente o derivatizante mais utilizado mas também o mais perigoso, há estudos sobre outros derivatizantes como o hidróxido de trimetil(trifluoro-m-toluil)amónio, **TMTFTH**, mas pouco se sabe sobre a sua toxicidade ou eficiência na obtenção de resultados em amostrar tão pequenas.

Em relação ao **TMAH**⁶¹, este é conhecido por ser altamente inflamável e por ser tóxico por inalação, ingestão ou contacto com a pele, podendo causar danos irreversíveis se for inalado, ingerido ou entrar em contacto com a pele. Para evitar estes inconvenientes utiliza-se luvas, bata, faz-se o trabalho na hotte tanto quanto possível e liga-se os exaustores para o que ainda for libertado durante a pirólise.

Por fim, é nos materiais que podem sair da pirólise, que reside o outro foco que leva a ter os exaustores ligados para evitar acumulação. Pois algumas tintas, como aqui visto, tendem a libertar substâncias perigosas como benzeno, cloro, naftaleno ou em alguns casos de pigmentos orgânicos, até cianogénio pode ser libertado. Podendo a sua acumulação no ambiente do laboratório ser um problema se não houver exaustão das pequenas quantidades libertadas.

Anexo D – Tabela resumo de vibrações detectadas por FTIR nesta dissertação

| Bandas (cm⁻¹) | Atribuição das bandas |
|---------------------------------|--|
| 3695, 3663 e 3620 | Elongação no plano O–H + elongação anti-fase O–H das superfícies internas + elongação O–H dos hidroxilos internos |
| 3595 | Elongação O–H sem ligação de hidrogénio de cristalitos |
| 3571 | Elongação O–H sem ligação de hidrogénio de cristalitos |
| 3441 | Elongação O–H dos álcoois (resina + óleo) |
| 3072 | Elongação =C–H dos anéis aromáticos do ácido polibásico e da ftalocianina |
| 2924 | Elongação assimétrica das ligações C–H dos alcanos |
| 2853 | Elongação simétrica das ligações C–H dos alcanos |
| 2551 | ν_1 (elongamento simétrico) + ν_3 do carbonato de cálcio |
| 2536 | ν_1 (elongamento simétrico) + ν_3 da dolomite |
| 2151 | Elongação C \equiv N por interacção com o ião Fe ³⁺ |
| 2080 | Elongação C \equiv N por interacção com o ião Fe ²⁺ |
| 2013 | Decomposição dos componentes do osso |
| 1817 | ν_1 (elongamento simétrico) + ν_4 da dolomite |
| 1794 | ν_1 (elongamento simétrico) + ν_4 do carbonato de cálcio |
| 1733 | Elongação C=O dos ácidos gordos e do ftalato |
| 1701 | Elongação C=O do carbonilo do grupo cetona do pigmento P036 |
| 1674 | Elongação C=O das amidas (amida I) |
| 1655-1609 | Elongação –C=C– das olefinas dos ácidos gordos da componente óleo + benzeno da ftalocianina(maior contribuição) |
| 1599-1579 | Elongação C–N do pigmento+ C=C– dos anéis aromáticos |
| 1552 | Deformação N–H e elongação C–N (amida II) |
| 1518 | Elongação Assimétrica o grupo nitro (NO ₂) nos aromáticos |
| 1467 | Deformações C–H simétricas (CH ₂) dos ácidos gordos |
| 1456 | Elongação CO do grupo carbonato (ν_2) da dolomite |
| 1417 | Deformação O–H |
| 1393 | Elongação do pirrolo e dos átomos de azoto exocíclicos |
| 1339 | Elongação C–N + elongação simétrica de grupos nitro (NO ₂) aromáticos + deformação no plano do hidroxilo do naftol + deformação N–H no grupo amida |
| 1335 e 1287 | Vibrações –C=C–N= do grupo pirrolo e deformação C–H dos aromáticos da ftalocianina |
| 1326 | Deformação O–H no plano do naftol + elongação C–N |
| 1273 | Elongação C–O–C do éster do ftalato |
| 1203 | Elongação C–O–C dos grupos éter |
| 1171 | Elongação C–O dos ésteres do óleo + deformação no plano dos C–H da ftalocianina de cobre |
| 1155 | Deformação simétrica C–N |
| 1141 | Elongação C–O das ligações O–CH ₃ do ftalato + deformação no plano dos C–H da ftalocianina de cobre |

| | |
|--------------------|---|
| 1118 | Elongação Si-O-Si longitudinal |
| 1095 | Deformação no plano dos C-H da ftalocianina de cobre |
| 1090 | Divisão do modo de elongação anti-simétrico do grupo fosfato |
| 1074-1041 | Deformações dos aromáticos no plano das ligações =C-H |
| 1042-1008 | Elongação assimétrica Si-O-Al + elongação no plano Si-O |
| 1041 | Divisão do modo de elongação anti-simétrico do grupo fosfato + elongação assimétrica da ligação Si-O-Si |
| 1016 | Elongação C-Cl + elongação C-C-C do grupo naftol |
| 983 | Deformação fora do plano das ligações =C-H dos aromáticos |
| 963 | Modo de elongação simétrico do grupo fosfato |
| 949 | Vibração de anéis benzénicos totalmente simétricos |
| 915 | Deformação O-H de grupos hidroxilos dentro da rede |
| 900 | Deformações C-N da ftalocianina |
| 882 | Deformação fora do plano (v3) da dolomite |
| 875 | Deformação fora do plano (v3) do carbonato de cálcio |
| 861 | Deformação C-H de anéis benzénicos trissubstituídos (hidrogénio isolado) |
| 853 | Deformação =C-H dos anéis benzénicos 1,4-dissubstituídos + C-H dos anéis benzénico 1,3-dissubstituídos (hidrogénio isolado) |
| <800 (banda larga) | Elongação TiO ₂ |
| 799 e 771 | Deformações C-H da ftalocianina |
| 797-781 | Elongação simétrica da ligação Si-O-Si de silicatos |
| 772 | Deformação =C-H fora do plano de anéis benzénicos 1,3-dissubstituídos |
| 754 | Deformação dos anéis aromáticos da ftalocianina |
| 747 | Deformação dos anéis aromáticos da ftalocianina + deformação =C-H fora do plano de anéis benzénicos 1,2-dissubstituídos |
| 730 | Deformação planar duplamente degenerada (v4) da dolomite |
| 712 | Deformação planar duplamente degenerada (v4) do carbonato de cálcio |
| 706 | Deformação =C-H fora do plano de anéis benzénicos 1,2-dissubstituídos |
| 700 | Deformações fora do plano dos anéis benzénicos 1,2-dissubstituídos |
| 694 | Deformação Si-O-Al |
| 657 | Deformação Si-O + deformação =C-H dos alkenos |